Einfluß der Delignifizierung auf die Bestandteile des Buchenholzes

Hurşit Uçar

1977

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546820_0009

Einfluß der Delignifizierung auf die Bestandteile des Buchenholzes

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Forstwissenschaft
an der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Diplom-Forstingenieur
Hurşit Uçar

aus

Isparta / Türkei

München, 1977

DISSERTATIONSDRUCK -SCHÖN- 8 München 40, Belgradstraße 11

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter : Prof. Dr. D. F e n g e l
2. Gutachter : Prof. Dr. H.H. D i e t r i c h s

Tag der Promotion : 11.7.1977

V O R W O R T

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 1973 bis Ende 1976 am Institut für Holzforschung der Universität München durchgeführt.

Ganz besonderen Dank schulde ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. D. F e n g e l , der mich mit wertvollen Hinweisen und Ratschlägen förderte und mit großer Aufmerksamkeit die Arbeit verfolgte.

Ich bin meinem Freund, Herrn Dr. M. Stoll zu bestem Dank verpflichtet, für die Beratungen und die Korrektur der sprachlichen Fehler in der Arbeit.

Weiterhin danke ich herzlich den Mitarbeitern der Abteilung Holzchemie, Herrn Dr. G. Wegener, Fr. M. Przyklenk und Frl. A. Heizmann für die verschiedenen fachlichen Diskussionen sowie Herrn Dr. D. Grosser in der Abteilung für Holzanatomie.

Für die saubere Anfertigung der Photographien möchte ich hier Fr. H. Bauer ebenfalls meinen Dank aussprechen.

Schließlich danke ich Herrn H. Unger und Frau D. Lescu für weitere Korrekturen hinsichtlich der Orthographie.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Der anatomische und ultrastrukturelle Bau der Laubhölzer, insbesondere des Buchenholzes 4

3. Chemische Zusammensetzung der Laubhölzer, bzw. des Buchenholzes 6

3.1. Cellulose 9

3.2. Polyosen 12

3.2.1. O-Acetyl-4-O-Methylglucuronoxylan 15

3.2.2. Laubholzglucomannane 20

3.2.3. Galactane 21

3.3. Die Verteilung der Polysaccharide in der Zellwand .. 24

3.4. Lignin 25

3.5. Lignin-Polysaccharid-Komplexe 34

4. Die Bedeutung der schonenden Delignifizierung im Hinblick auf Trennung der einzelnen Bestandteile des Holzes 37

4.1. $NaClO_2$-Delignifizierung 38

4.2. Aufschluß mit Peressigsäure 42

4.3. Der hydrotrope Aufschluß 43

5. Eigene Untersuchungen

5.1. Schonende Aufschlußversuche des Buchenholzes durch wäßrige Toluolsulfonsäure-Lösungen 45

5.2 Erörterung über die Möglichkeiten zum Holzaufschluß mit hydrotropen Mitteln 46

5.3. Festlegung der Behandlungsparameter für die Natriumchlorit-Delignifizierung von Buchenholz 49

5.3.1. Die Auswahl der modifizierten Delignifizierungen für weitere Untersuchungen 50

5.3.1.1. Summenbilanzen und die Problematik des säurelöslichen Lignins in Holocellulosen 52
5.3.1.2. Erste Charakterisierung der Delignifizierung anhand der Ergebnisse der Holzanalyse 57

5.4. Untersuchungen an den ausgewählten Holocellulosen

5.4.1. Acetylbestimmungen 59
5.4.2. Pentosanbestimmungen 60
5.4.3. Carboxylbestimmungen 61
5.4.4. Chromatographische Untersuchungen an Buchenholz und den Holocellulosen 64
5.4.5. Alkali-Extraktionen der Holocellulosen und Isolierung von Polyosen A, Alpha-Cellulose-1, Polyosen B, Alpha-Cellulose 70

5.4.5.1. Untersuchungen an Mutterlaugen
5.4.5.1.1. Isolierung der in den Mutterlaugen löslichen Substanzen 72
5.4.5.1.2. Bestimmung einzelner Zucker aus M.Laugen 74
5.4.5.1.3. Spektralphotometrische Untersuchungen an aus Mutterlaugen isolierten Substanzen 76

5.4.5.2. Untersuchungen an Polyosen 77
5.4.5.2.1. Asche- und Acetatgehalt von Polyosen 77
5.4.5.2.2. Zusammensetzung der Polyosen anhand der Pentosan und quantitativen Zuckerbestimmungen 79
5.4.5.3. Untersuchungen an Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulosen 83
5.4.5.3.1. Carboxylbestimmungen in Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulosen 83
5.4.5.3.2. Zusammensetzung der Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulosen 85

5.4.6. DP-Bestimmungen in Alpha-Cellulosen 88

5.5. Diskussion und Beurteilung der schonendsten $NaClO_2$-Delignifizierung anhand der Ergebnisse 92

5.6. Die direkte Alkali-Extraktion des Buchenholzes

5.6.1. Ziel der direkten Alkali-Extraktionen des Buchenholzes 99
5.6.2. Gewinnung der Rückstände und Extrakte 99
5.6.3. Untersuchungen an Alkali-extrahiertem Holz (Rückstand), Extrakt und Mutterlaugen nach der direkten Extraktion 103
5.6.4. Die schonende Delignifizierung des Alkali-extrahierten Holzes 108
5.6.4.1. Untersuchungen an Aufschlußlösungen 109
5.6.4.2. Chromatographische Untersuchungen an Holocellulose aus Alkali-extrahiertem Holz und ihren Fraktionen 111

5.6.5. Weitere Untersuchungen an Holocellulose aus Alkali-extrahiertem Holz und daraus isolierten Fraktionen 117
5.6.5.1. Untersuchungen an Holocellulose (A) 117
5.6.5.2. Carboxylbestimmungen in Alpha-Cellulose-1 (A) und Alpha-Cellulose (A) 119

5.7. Diskussion der direkten Extraktion des Buchenholzes und der weiteren Untersuchungen an isolierten Substanzen 122

5.8. Gesamtbeurteilung zur Frage der Isolierung der Hauptbestandteile aus Buchenholz 123

6. Untersuchungsmethoden 129

7. Zusammenfassung 143

8. Literaturverzeichnis 146

1. Einleitung und Problemstellung

Holz ist einer der wichtigsten natürlichen Rohstoffe. Seine außerordentlich günstigen Eigenschaften (Härte, Festigkeit, Elastizität, geringes Gewicht) neben seiner weiten Verbreitung und seinem Preis machen es zu einem vielseitig anwendbaren und wertvollen Roh- und Werkstoff in der Technologie und Weltwirtschaft. Die Leichtigkeit seiner Bearbeitung und Formung, seine mittels geeigneter Stoffe noch zu erhöhende Dauerhaftigkeit steigern seine Anwendbarkeit.

Die auf chemischem Weg aus dem Holz gewonnenen Verbindungen sind außerdem von großer Bedeutung.

Das Holz besitzt ferner den Vorteil einer dauernden und verhältnismäßig raschen Neuentstehung in der Natur.

Daß das Holz keine einheitliche Substanz ist, wurde schon von H. Braconnot (1819) bewiesen, der die Holzsubstanz in einen mit Säure abbaubaren und anderen nicht abbaubaren Teil trennte.

Nach unserem heutigen Wissen stellt das Holz einen überaus verwickelten, biochemisch entstandenen Komplex von drei eng vergesellschafteten hochmolekularen Hauptbestandteilen (Cellulose, Polyosen und Lignin) dar. Der Anteil und die Verteilung der einzelnen Bestandteile sind für die meisten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Holzes verantwortlich.

Auf die Wechselbeziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung des Holzes und seinen Festigkeitseigenschaften wurde mehrmals hingewiesen (Dadswell und Hawley, 1929), (Ahlborn, 1964), (Ifju, 1964), (Wangaard, 1966). Durch die chemische Analyse der Holzsubstanz lassen sich genaue Ergebnisse über seine Widerstandsfähigkeit gegen chemischen Abbau feststellen (Kass, Wangaard und Schroeder, 1970).

Z.B. haben Untersuchungen deutlich gezeigt, daß die Uronsäuren im Zellstoff auf den Glanzrückgang direkten Einfluß haben und ihre Bestimmung von Bedeutung ist (Enström und Janson, 1970).

Wie auch aus den oben erwähnten Literatur-Beispielen zu er-

sehen ist, muß eine große Bedeutung der Bestimmung der einzelnen Bestandteile des Holzes beigemessen werden. Deshalb hat sich die Holzchemie seit den ersten Untersuchungen zur Hauptaufgabe gemacht, die Struktur der Haupt- und Nebenbestandteile des Holzes aufzuklären. Es sollten spezifische Verfahren entwickelt werden, die zu der Isolierung, Reinigung, quantitativen Bestimmung, analytischen Charakterisierung und weiterer Verarbeitung dieser Bestandteile dienen sollten. Jedoch erschwerte die komplizierte chemische Struktur des Holzes eine einfache Freilegung und Bestimmung ihrer Bestandteile. Eine saubere und ganz schonende Trennung der Komponenten ist noch nicht gelungen, obwohl bisher zahlreiche verschiedene Wege dazu eingeschlagen wurden, durch die eine oder mehrere Komponenten möglichst weitgehend in ihrem natürlichen Zustand isoliert und bestimmt werden können. Nachdem in den letzten Jahren festgestellt wurde, daß die Kohlenstoff-Netto-Primärproduktion der Wälder für längere Zeiträume eine ausreichende Versorgung der chemischen Industrie mit organisch gebundenem Kohlenstoff ermöglicht (Schweers, 1975), wurde es entsprechend dem oben genannten Problem besonders wichtig, daß sich die holzchemische Forschung mit der Entwicklung oder Verbesserung dieser Analyse-Methoden befaßt.

Der Hauptweg zur Isolierung der Polysaccharide des Holzes besteht darin, daß erst der dreidimensional vernetzte, amorphe Bestandteil, das Lignin, auf verschiedene Weise aus dem Holzverband entfernt wird. Für die Entfernung des Lignins (Delignifizierung) stehen viele Methoden von technischem Bereich bis zum Labormaßstab zur Verfügung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden einige hydrotrope Aufschlußmethoden und die Natriumchlorit-Delignifizierung auf Buchenholz angewendet. Es sollten zuerst die Delignifizierungsmethoden ausgesucht werden, die auf schonende Weise das Lignin vom Holzgewebe trennen. Die weitere Aufgabe galt der Optimierung der Delignifizierungsmethoden.

Da die Bedingungen der Natriumchlorit-Delignifizierung für die

jeweilige Holzart festzulegen sind, war eine der wichtigsten Aufgaben der Arbeit darin zu sehen, die günstigsten Bedingungen der Natriumchlorit-Delignifizierung für das Buchenholz auszusuchen. Dabei mußten ihre Einflüsse auf die Bestandteile des Buchenholzes zugrunde gelegt werden.

Es sollten bei den eingehenden Untersuchungen an den isolierten Substanzen verschiedene Methoden verwendet werden, um die möglichen Nachteile einer Analysenmethode auszuschalten oder die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen durch Bestätigungen mehrerer Methoden zu bekräftigen. Gegebenenfalls sollten die Methoden weiterausgearbeitet werden (Stufe I und II).

Ferner sollte in der zweiten Stufe der Arbeit versucht werden, die Nachteile der schädigenden Einflüsse der Natriumchlorit-Delignifizierung auf Polyosen zu umgehen, indem die Polyosen vorher durch eine direkte Extraktion aus dem Holz abgetrennt werden. Weiter sollte der Einfluß der direkten Extraktion auf die nachfolgende Delignifizierung untersucht werden.

Eine andere unter den wichtigen Aufgaben war es, die chemische Zusammensetzung des Buchenholzes bzw. der daraus isolierten Holocellulose, Alpha-Cellulose und Polyosen Stufe um Stufe zu ermitteln, um Beiträge zur Buchenholzchemie zu liefern.

2. Der anatomische und ultrastrukturelle Bau der Laubhölzer, insbesondere des Buchenholzes

Das Holz der entwicklungsgeschichtlich jüngeren Laubhölzer ist im Gegensatz zu den Nadelhölzern hoch differenziert. Das Buchenholz setzt sich aus Libriformfasern (Sklerenchymfasern), Gefäßen, Tracheiden, Holzstrahl- und Längsparenchymzellen zusammen. Das dickwandige Grundgewebe besteht überwiegend aus Libriformfasern sowie zu einem geringeren Anteil aus Fasertracheiden. Daneben kommen auch vereinzelte Tracheiden vor (Grosser, 1977). Die Gefäße sind klein und weitgehend gleichmäßig über den Jahresring verteilt (zerstreut-mikropor). Durch Größe und Verteilung der Gefäße wird aber der Unterschied zwischen Spätholz und Frühholz deutlich, denn im Spätholz nehmen zur Jahresringgrenze hin Zahl und Durchmesser allmählich ab. Erst im jungen Frühholz treten wieder weitlumige Gefäße auf (Jayme und Azzola, 1964)(Abbildung 1). Es kommt der vielfache Gefäßdurchbruch sowohl allein als auch neben dem einfachen vor (Braun, 1970).

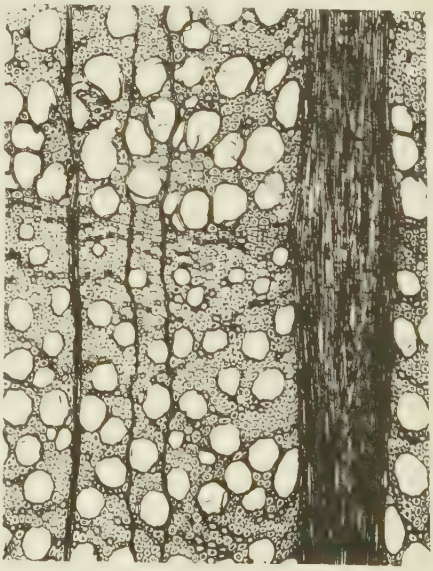


Abbildung 1. Fagus sylvatica L. Holz an der Jahresringgrenze (Querschnitt, Vergrößerung 90 x Aufnahme D. Grosser)

Die Sklerenchymfasern der zugholzfreien Buche besitzen im Frühholz und Spätholz fast die gleichen Wanddicken (Jayme und Azzola, 1964), obwohl ihre Lumina unterschiedlich sind (s.Abb.1).

Die Zellwände der Fasern, Tracheiden und Gefäße der Buche bestehen aus der Primärwand, Sekundärwand mit zwei Schichten (S-1, S-2) und Tertiärwand, wobei die Längs- und Holzstrahlparenchymzellen eine zusätzliche Sekundärwandschicht (S-3) besitzen. In der Primärwand sind die Mikrofibrillen in einer Matrix aus Lignin und Polyosen locker eingebettet. Unter der P liegt die äußere Schicht der Sekundärwand (S-1), die sich aus flach geschraubten, sich kreuzenden Mikrofibrillensystemen zusammensetzt. In der Sekundärwand-2 sind die Mikrofibrillen nahezu in Richtung der Längsachse der Zelle angeordnet, während die Fibrillen der Tertiärwand wieder flach geschraubt und gekreuzt sind (Fengel, 1970d). Auf der Tertiärwand liegt bei verschiedenen Buchenholzzellen (Gefäßen) eine strukturlose Warzenschicht (Jayme und Azzola, 1964).

Die Tertiärwand der Holzstrahl-Parenchymzellen besteht aus schraubenförmig angeordneten Mikrofibrillen und läßt sich bei mechanischer Beanspruchung sehr leicht von der Sekundärwand 3 ablösen (Fengel, 1965).

Der Anteil der Wandschichten in den Wänden von Buchenholzzellen weist bei den einzelnen Zellelementen große Unterschiede auf. Tabelle 1 zeigt die Dicke der einzelnen Zellwandschichten in nm und deren jeweiligen Prozentanteil.

Tabelle 1. Die Wandschichten-Anteile in nm und % bei Buchenholzzellen (Fagus crenata Blume) nach Harada (1963)

	Tracheide		Gefäße		Faser		Längs-parenchym.		Holzstrahl parenchym.	
	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)
P	0,07	5	0,25	25	0,07	1	0,06	4	0,50	27
S-1	0,24	16			0,51	10	0,35	21		
S-2	0,99	67	0,50	50	4,32	87	0,78	48	0,92	50
S-3	-	-	-	-	-	-	0,37	22	0,37	20
T	0,17	12	0,25	25	0,10	2	0,09	5	0,07	3
Wand-dicke	1,47		1,00		5,00		1,65		1,86	

Obwohl die Angaben nur Mittelwerte darstellen, ist doch der Anstieg des S-2 Anteils von den Gefäßen über die Tracheiden bis zu Sklerenchymfasern deutlich.

Die Holzstrahlzellen der Buche sind verhältnismäßig dickwandig und meist von ovalem oder rundem Querschnitt. Die wechselnde Dicke der einzelnen Sekundär-Wandschichten bei den Holzstrahlzellen wird mit der Wechselwirkung von Zell- und Gewebedruck im Stadium der sekundären Wandablagerung erklärt (Fengel, 1965). Beim Übergang Frühholz-Spätholz nimmt im Holzstrahl der Zellquerschnitt schneller zu als die Lumenweite (Fengel, 1966 a). Die in den Holzstrahlzellwänden vorhandenen einfachen Tüpfel sind charakteristisch für alle parenchymatischen Zellen, während Tracheen, Tracheiden und Sklerenchymzellen Hoftüpfel besitzen (Fengel, 1966 b).

3. Chemische Zusammensetzung der Laubhölzer, bzw. des Buchenholzes

Die Zellwände des Holzes bestehen aus den Hauptbestandteilen Cellulose, Polyosen und Lignin. Daneben kommen in geringen Mengen noch die Extraktstoffe (Harze, Farbstoffe, Wachse, Gerbstoffe etc) sowie mineralische Anteile im Holz vor.

Fengel und Grosser (1975) haben die Literaturangaben über die Anteile der Hauptkomponenten, der Extraktstoffe, der Asche und der wichtigsten chemischen Gruppen von 153 Nadel- und Laubhölzern zusammengestellt. Für die Laubhölzer kann man daraus folgende Schwankungen bei den drei Hauptkomponenten ablesen:

Cellulose	: 30 - 65 %
POlyosen	: 18 - 41 %
Lignin	: 17 - 29

Für die einzelnen Buchenspezies schwanken die Werte in engeren Grenzen, wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist (Fengel und Grosser, 1975).

Die Streuung der Werte, die besonders bei gleichen Arten auffällt, ist einmal bedingt durch verschiedene Analysenmethoden, zum anderen spielen auch holzanatomische Faktoren eine Rolle.

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung von Buchenholzarten (Extrakt und Asche in der Regel bezogen auf atro Holz, alle übrigen Werte bezogen auf atro extraktfreies Holz) (Fengel und Grosser, 1975)

Wissenschaftlicher Name	Deutsche und englische Bezeichnungen, Handelsnamen	Holocellulose %	Cellulose %	Polyosen %	Pentosan %	Lignin %	Heißwasser-Extrakt %	Kaltwasser-Extrakt %	Alkohol-Benzol-Extrakt %	Äther-Extrakt %	Asche %	Methoxyl-gruppen %	Acetylgruppen %	Literatur
Fagus crenata Bl. *Fagaceae*	Japanische Buche, Japanese beech	81,0	44,7	–	20,7	20,6	3,6	2,3	1,3	—	0,66	—	—	Satonaka [1963]
Fagus grandifolia Ehrh. *Fagaceae*	Amerikanische Buche, American beech Splint	76,20	60,83		25,55	20,61	2,17	2,33	1,37	0,20	0,31	6,28	7,13	Freeman, Peterson [1941]
	Kern	76,85	60,71	–	24,49	22,26	0,43	0,23	0,96	0,57	0,57	6,44	6,05	Freeman, Peterson [1941]
		75,7	51,2	–	20,2	21,0	1,5	—	1,8	0,7	0,5	–	—	Browning, Isenberg [1952]
		77,5	43,65	23,60	19,5	22,25	2,31	1,04	1,99	0,86	0,36	6,47	5,33	Clermont, Schwartz [1952]
		80,8	42,1	—	18,0	22,1	—	—	—	—	0,4	—	3,9	Timell [1957]
Fagus sylvatica L. *Fagaceae*	Rotbuche, Gemeine Buche, European beech, common beech	—	53,46	—	24,86	22,46	—	—	1,20	0,31	1,17	6,1	1,7	Schwalbe, Becker [1919]
		—	41,26	—	21,10	22,59	—	—	1,91	—	0,54	—	4,0	Klauditz [1941]
		—	40,08	—	23,85	22,68	1,24	—	0,97[b]	—	0,32	—	—	Klauditz [1948]
		85,64	49,06	–	21,96	23,78	—	8,87	0,83	—	0,34	—	—	Kurschner, Melcerová [1965]
Fagus spec. *Fagaceae*	Buche, beech	—	45,41	22,15	24,30	22,69	—	—	0,70	—	0,96	—	—	König, Becker [1919]
		—	42,21	36,91	29,32	20,77	—	0,64	1,24[a]	0,47	0,50	—	—	Scharkow *et al.* [1939...1948]

Ein Vergleich der Werte untereinander ist daher nur bedingt möglich (Fengel, 1968).

Probennahme vom Bodenteil, Mitte und Zapfende des Stammes oder zentralen, mittleren und peripheren Punkten eines Baumes, Wachstumsbedingungen und Standdichte verursachen deutliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung des Buchenholzes (Fagus sylvatica L., Vinokurov und Homenko, 1960).

Die verschiedenen Komponenten, die in Laubhölzern vorkommen, finden sich in der Abbildung 2 (Stewart, 1969). Es sind insbesondere Extraktstoffe, Lignin, saure Polyosen und Cellulose. Der Anteil von Pectinsubstanzen und Glucomannanen sind im allgemeinen klein und werden öfters ignoriert. Die gesamten Polysaccharide werden gewöhnlich als Holocellulose isoliert. Die nicht cellulosischen Polysaccharide sind im allgemeinen in wäßrigen Lösungen von Kaliumhydroxid löslich, während die cellulosischen Polysaccharide unlöslich sind. Die Heteroglycane lassen sich durch 17,5 % ige NaOH-Extraktionen aus cellulosischen Polysacchariden isolieren. Die sauren Polyosen sind öfters im originalen Holz als Ester oder Salze vorhanden (Stewart, 1969).

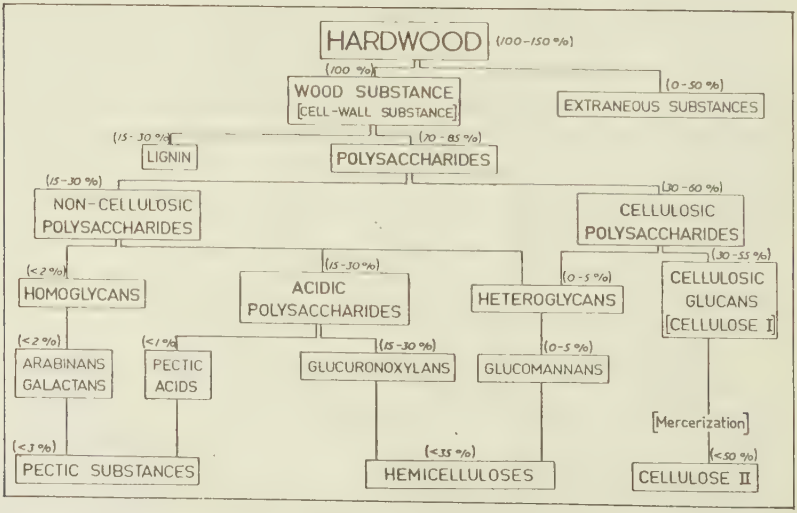


Abbildung 2. Klassifizierung der verschiedenen Komponenten in Laubhölzern (Stewart, 1969)

3.1. Cellulose

Die einfachste molekulare Struktur der drei Hauptbestandteile des Holzes besitzt die Cellulose, da sie nur aus Glucoseresten besteht, die ß (1-4)-glycosidisch miteinander verbunden sind. Diese ß-D-Glucose-Einheiten bilden lineare, langkettige Cellulose-Moleküle.

Die Strukturformel des Cellulose-Moleküls (Ausschnitt) ist in Abbildung 3 dargestellt. Die wiederholte Einheit ist der Cellobioserest, der aus jeweils zwei um 180° gegeneinander verdrehten Glucose-Einheiten aufgebaut ist.

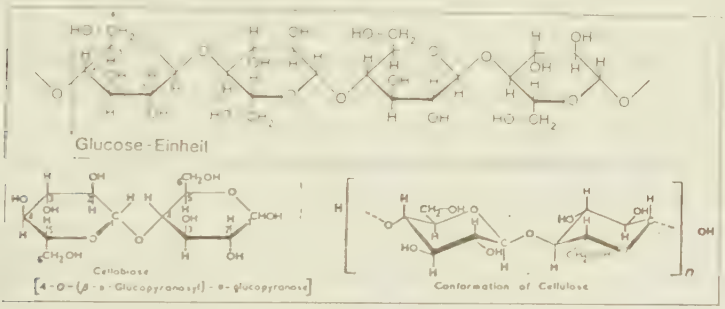


Abbildung 3. Strukturformel der Cellulose

Abbildung 4 zeigt die sterische Anordnung der Cellulose, in der durch den Valenzwinkel von etwa 110° beim Kohlenstoff- und Sauerstoffatom der Sechserring der Glucose in geknickter Form vorliegt.

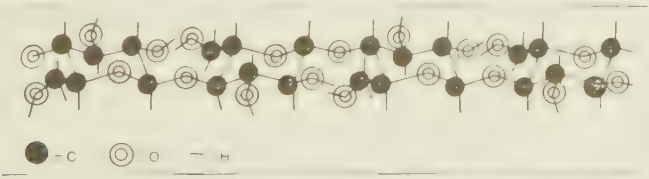


Abbildung 4. Sterische Anordnung des Cellulose-Moleküls

Die Molekül-Masse bei der nativen Cellulose variiert offenbar wenig mit ihrem Vorkommen in der Natur. Die Zahl der Glucose-

Einheiten einer Kette (Polymerisationsgrad) der nativen Cellulose ist nach Marx-Figini und Schulz (1966) von der Pflanzenart und ihrer morphologischen Lokalisierung unabhängig und liegt um etwa 13000.

Der Polymerisationsgrad für Laubholzcellulosen schwankt zwischen 7500 und 9300 (Timell, 1957). Nach Goring und Timell (1962) verursacht der Wirkungsgrad der verschiedenen Nitrierungsmethoden die Unterschiede. Es wird daher geschlossen, daß möglicherweise alle Cellulosen von Gymnospermen und Angiospermen gleiche Molekül-Größe mit einem DP von 9000 bis 10000 und manchmal sogar 15000 besitzen.

Durch die OH-Gruppen auf der Peripherie einer Cellulosekette wird das Molekül besonders reaktionsfähig. Werden innerhalb eines Moleküls zwischen benachbarten OH-Gruppen Wasserstoffbrücken gebildet, welche intramolekulare H-Brücken genannt werden, so wird die Drehbarkeit der einzelnen Kettenglieder gegeneinander aufgehoben. Somit tritt eine Versteifung der Cellulosekette ein.

Die benachbarten Celluloseketten können auch durch Wasserstoff-Brücken miteinander verbunden werden (intermolekulare H-Brükken), so daß zwischen versteiften Molekülen eine monokline Einheit entsteht. Nach der Auswertung der röntgenographischen Erscheinungen entwarfen Meyer und Misch (1937) ein Modell der Elementarzelle, in dem die Celluloseketten gegenläufig angeordnet sind. Bis zu den letzten Jahren führte eine Anzahl anderer Arbeiten im wesentlichen zu Modifizierung und Verfeinerungen des Meyer-Misch-Modells (Hermans und Weidinger, 1949, Jones, 1958, Frey-Wyssling, 1959).

Die gitterartigen Ordnungssysteme bilden höhere Einheiten. Die Elementarfibrillen mit einem Durchmesser von 35 Å konnten durch die Einführung des Negativ-Kontrastverfahrens elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden (Frey-Wyssling und Mühlethaler, 1963, Mühlethaler, 1965, Frey-Wyssling, Mühlethaler und Muggli, 1966). Die Elementarfibrillen setzen sich aus 36 Celluloseketten zusammen (Frey-Wyssling und Mühlethaler, 1963). In negativ-gefärbten Proben der partiell-hydrolysierten Cellu-

lose von Holz sind Fibrillen mit Durchmesser von ca. 30 Å sichtbar (Fengel, 1970 c).

Es ist bekannt, daß es in Elementarfibrillen in bestimmten Abständen empfindlichere Stellen gibt, die beim Abbau von Cellulose bevorzugt angegriffen werden. In einer Cellulosekette liegen neben Bereichen hoher Ordnung auch weniger geordnete Bereiche vor. Die geordneten Bereiche erweisen sich als thermisch-stabile und säure-resistente Anteile der Cellulose (Fengel, 1967 a,b).

Es wurden seit 1960 mehrere Kettenfaltungsmodelle entwickelt, um solche Erscheinungen in Celluloseketten zu deuten (Marx-Figini und Schulz, 1966, Dolmetsch, 1962, Chang, 1974). Mark (1971) und Stöckmann (1972) schließen aus den mechanischen und thermodynamischen Eigenschaften der Cellulose, daß ihre Moleküle in den Fibrillen in gestreckter Form vorliegen müssen. Fengel (1974) ist es gelungen, diese Tatsache durch Beobachtungen von 10-15 Å dicken Einheiten, die von Fibrillen abgespalten worden waren, nachzuweisen, was bei gefalteten Molekülketten nicht möglich wäre.

Die Elementarfibrillen fügen sich in der Pflanzenzellwand zu höheren Systemen zusammen. Als nächste stabile Einheit werden die Fibrillen mit einem Durchmesser von etwa 120 Å angesehen, die aus 16 Elementarfibrillen bestehen (Fengel, 1970, a,d). Solche Fibrillen sind aus dem Modell ersichtlich, das aufgrund von elektronenmikroskopischen und chemischen Ergebnissen von Fengel entworfen wurde (Abbildung 5). Das Modell vereint einmal die wichtigsten Befunde in diesem Bereich in sich und andererseits wird dem Problem der übermolekularen Struktur der drei Bestandteile (Cellulose, Polyosen und Lignin) des Holzes gerecht (Fengel, 1970 a,d, 1971).

Die Elementarfibrillen lagern sich dann zu höher orientierten Verbänden (Mikrofibrillen) zusammen, die einen Durchmesser bis zu 250 Å aufweisen (Mühlethaler, 1963). Den Untersuchungen von Fengel (1967 a, 1970 c) ist zu entnehmen, daß die Mikrofibrillen nicht sehr stabile Einheiten sind und sich leicht durch

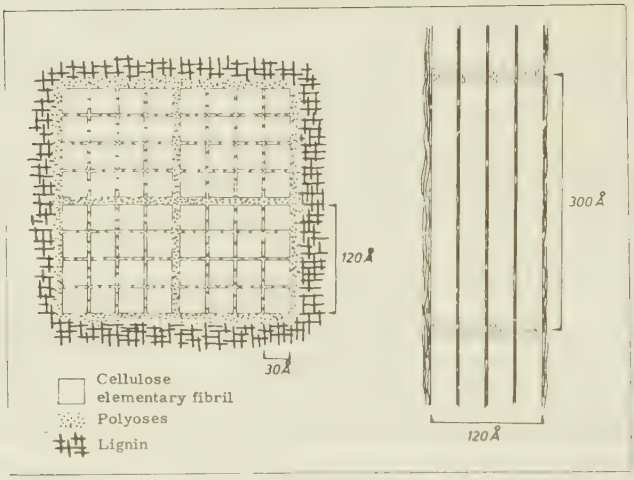


Abbildung 5. Modell des übermolekularen Gefüges der Zellwandbestandteile (Fengel, 1970 c, 1971)

Alkali-Behandlung in 120 Å-Einheiten aufspalten lassen. Es wird daher geschlossen, daß die Fibrillen mit dem Durchmesser von ca. 120 Å konstante Einheiten in der Zellwand darstellen müssen. Dies könnte auch die Durchmesser-Schwankungen der Mikrofibrillen von einzelnen Buchenzellelementen zwischen 120 und 230 Å erklären, die von Jayme und Koburg (1959) festgestellt wurden.

3.2. Polyosen

Die Polyosen (Hemicellulosen) im Holz sind aus einer relativ begrenzten Anzahl (im allgemeinen 50-200) von Zuckerresten aufgebaut. Die Abbildung 6 stellt die wichtigsten Bausteine der Holzpolyosen dar. Es sind D-Xylose, D-Mannose, D-Glucose, D-Galactose, L-Arabinose, 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure, D-Galacturonsäure, D-Glucuronsäure und in geringfügigen Mengen L-Rhamnose, L-Fucose und verschiedene 4-O- methylierte Zucker.

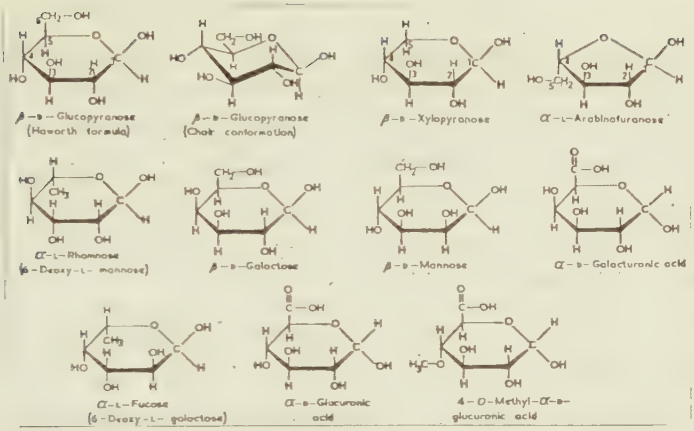


Abbildung 6. Einzelne Zucker-Einheiten der Holzpolyosen

Im Vergleich zu Nadelhölzern enthalten Laubhölzer mehr Polyosen. Der überwiegende Teil der Laubholz-Polyosen besteht aus O-Acetyl-4-O-Methyl-Glucuronoxylan begleitet von geringerer Menge an Glucomannan (Timell, 1964). Ein qualitativer Vergleich der nicht cellulosischen Kohlenhydraten von Nadel- und Laubhölzern ist in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3. Qualitativer Vergleich der nicht-cellulosischen Kohlenhydraten von Nadel- und Laubhölzern (Hamilton und Thompson, 1959 , abgeändert)

Polymer	Laubhölzer	Nadelhölzer
4-O-Methylglucuronoxylan	sehr viel	wenig
4-O-Methylglucuronoarabinoxylan	Spuren	mittelmäßig
Glucomannan	wenig	sehr wenig
Galactoglucomannan	Spuren, wenn anwesend	viel
Arabinogalactan	wenig	Spuren bis mittelmäßig
Andere Galactose enthaltende Polymere	Spuren	Spuren, wenn anwesend
Pectin und vergesellschafte Substanzen	sehr wenig	sehr wenig
Stärke	Spuren	Spuren

Ungefähre Mengen aus der Tabelle 3 bezogen auf die gesamten nicht cellulosischen Kohlenhydrate des Holzes: Sehr viel = 80-90 %, viel = 60-70 %, mittelmäßig = 15-30 %, wenig = 5-15 %, sehr wenig = 1-5 %, Spuren = 0,1-1 %.

Aus der Tabelle 4 sind die gesamten Kohlenhydrate von 16 Arten europäischer Laubhölzer ersichtlich (Gustafsson, Sundman, Pettersson und Lindh, 1951).

Tabelle 4. Kohlenhydrat-Zusammensetzung von 16 Laubholzarten (Gustafsson, Sundman, Pettersson und Lindh, 1951)

Holzart	Reste von Galactose	Glucose	Mannose	Arabinose	Xylose
Acer platanoides	2,0	60,5	4,0	1,0	32,5
Alnus glutinosa	2,5	73,5	3,5	1,0	19,5
Alnus rugosa	3,5	67,0	1,5	1,0	27,0
Betula pubescens	1,0	55,0	2,5	2,5	39,0
Betula verrucosa	1,5	58,5	0,5	0,5	39,0
Corylus avellana	2,0	69,5	2,0	2,0	24,5
Fagus sylvatica	4,0	65,0	1,5	1,5	28,0
Fraxinus exelsior	3,0	60,0	2,5	2,5	32,0
Populus balsamifera	3,5	68,0	2,5	2,5	23,5
Populus tremula	1,5	64,5	3,0	1,0	30,0
Prunus padus	2,5	65,5	2,5	1,0	28,5
Quercus robur	2,5	68,5	2,0	1,0	26,0
Salix alba	3,0	74,0	2,5	1,0	19,5
Sorbus aucaparia	1,5	66,5	2,5	2,0	27,5
Tilia cordata	1,5	58,5	3,5	2,0	34,5
Ulmus glabra	2,5	68,5	2,0	1,0	26,0

Alle Werte in Prozent der gesamten Kohlenhydrate

Aus der Tabelle 4 ergibt sich, daß die Xylose (aus Xylan) nach Glucose (aus Cellulose) den zweitgrößten Kohlenhydraten-Anteil der Hölzer bildet. Außer Xylose und Glucose, die hier hauptsächlich den Cellulose-Anteil im Holz darstellt, schwankt die

Menge der anderen Polyosen (Arabinogalactan und Glucomannan) zwischen 3-10 % und am häufigsten um 8 %.

Umfangreiche Literatur liegt vor, die sich mit der Aufklärung der Struktur der Polyosen befaßt. Im Rahmen dieses Kapitels soll besonders auf die Arbeiten von Timell und seine ausführliche Übersicht über den Stand der Polyosen-Forschung hingewiesen werden (Timell, 1964, 1965, 1967).

3.2.1. O-Acetyl-4-O-Methylglucuronoxylan

Das Holz der Laubbäume in den gemäßigten Zonen unterscheidet sich bezüglich seiner chemischen Struktur von dem der Nadelbäume durch seinen niedrigeren Gehalt an Lignin und an Glucomannan und den hohen Xylan-Anteil. Die Xylan-Werte für verschiedene Laubholzarten sind der folgenden Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5. Xylan-Werte von verschiedenen Laubhölzern (Timell, 1964)

Holzart	Pentosan	Xylose*	4-O-MeGlu. uronoxylan	O-Acetyl-4-O-MeGlu. uronoxylan	Ausbeute**
Acer rubrum roter Ahorn	20,2	18,6	21,3	25,1	
Acer saccharum Zuckerahorn	18,5	15,9	18,2	21,1	14,6 12,4
Betula lutea Birke	23,0	21,6	24,7	28,0	17,5
Betula papyrifera-Birke	25,5	26,4	30,2	34,6	27,7 22,0
Fagus grandifolia am.Buche	21,0	18,8	21,5	25,4	
Populus tremuloides Z.Pappel	18,9	17,2	19,7	23,1	18,1 19
Ulmus americana am. Ulme	15,3	12,3	14,9	18,8	5,3 5-6

Alle Werte sind in Prozent extraktfreien Holzes

* Korriegiert wurden die Werte für nicht hydrolysierte (4-O-Me-D-Glucosylurono)Xylose

** Aus der direkten Extraktion des Holzes mit wäßrigem Alkali

Die Laubholzxylane lassen sich durch eine direkte Alkali-Extraktion isolieren. Für die Extraktion werden wäßrige KOH-Lösungen bevorzugt. Eine solche direkte Auslösung aus Buchenholz führte zu 75-77 % der gesamten Polyosen (Kürschner u.Karacsonyi,1961).

Die Bedeutung der direkten Isolierungsmöglichkeit der Polyosen sollte nicht übersehen werden, denn Delignifizierungsmittel verursachen mehr oder weniger starke chemische und physikalische Änderungen an den Holzpolyosen und führen auch zu Verlusten an Kohlenhydraten (Timell, 1964). Wethern (1952), Norris und Preece (1930) führen auf die abbauenden Wirkungen der Delignifizierung zurück, daß sich nach verschiedenen Methoden gewonnene Polyosen in ihrem Polymerisationsgrad unterscheiden. Norman (1937) und Wethern (1952) konnten zeigen, daß durch direkte alkalische Extraktion die Polyosen in fast unangegriffener Form zu gewinnen sind. Nach Überprüfung von Waldmann, Prey und Krzandalsky (1954) tritt während einer direkten NaOH (n, n/2, n/10)-Behandlungen bei 20°C über 40-85 Stunden kein Abbau ein.
Trotzdem ist eine weitgehende Delignifizierung notwendig für die quantitative Isolierung des Xylans sowie der anderen Laubholzpolyosen. Ein geeignetes Schema zur Isolierung der Polyosen aus Laubholz wird am Ende dieses Kapitels dargestellt.

Die chemische Struktur des O-Acetyl-4-O-Methyl-Glucuronoxylans ist aus der Abbildung 7 zu ersehen. Die Bindung innerhalb der Ketten ist ß-(1-4)-glycosidisch.

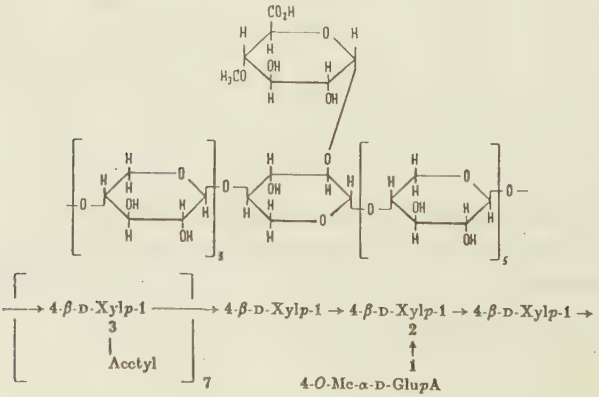


Abbildung 7. Strukturformel des 4-O-Methyl-Glucuronoxylans und O-Acetyl-4-O-Methyl-Glucuronoxylans

Die Anzahl der ß-(1-4)- gebundenen Xylose-Einheiten (DP) liegt nach Husemann (1940) und Haas (1942) einheitlich um 150. Bowering, Marchessault und Timell (1961) isolierten ein O-Acetyl-4-O-Methyl-Glucuronoxylan aus dem Holz der Weißbirke mit einem DP von 190. Dieses Xylan zeigt eine lineare Anordnung. Jeder 10. Xylose-Rest besitzt eine α-(1-2)-gebundene 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure als Seitengruppe.

Die Acetyl-Gruppen sind entweder am C-2 oder C-3 bei 7 von zehn Xylose-Resten gebunden (Bouveng, 1961). Lindberg, Rosell und Svensson (1973) untersuchten eingehend das Problem der Stellung der O-Acetyl-Gruppen im Birkenxylan. Der Quotient zwischen 2- und 3-O-Acetyl-D-Xylose-Resten liegt bei ca. 1:1. Manche Xylose-Einheiten sind an zwei Stellen (2. und 3.C) acetyliert. Jedoch schließen Lindberg, Rosell und Svensson die Möglichkeit aus, daß es durch eine Acetyl-Wanderung unter biologischen Bedingungen zu einer zweifachen Acetylierung kommen könnte.
Der durch stufenweise Extraktion der Polyosen aus dem Holz der Hagebuche gewonnene Hauptanteil, ein 4-O-Methyl-Glucuronoxylan, hat ein Mol-Verhältnis zwischen Xylose und 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure von 9,8:1 (Ebringerova, Kramar und Domansky, 1969).

Gillham und Timell (1958) untersuchten methyliertes und natives Xylan der Ulme (Ulmus americana) und fanden einen DP-Wert für natives Xylan von 185. Jede siebte Xylose-Einheit trägt eine einfache terminale Seitengruppe von 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure, die α-glycosidisch an C-2-Atom des Xylose-Restes gebunden ist. Es wurde auf die ähnliche Anzahl der Methylglucuronsäuregruppen dieses Xylans mit der von 4-O-Methyl-Glucurono-arabinoxylanen in Coniferen hingewiesen, da die zweiten bekanntlich mehr Säure-Gruppen haben, als die Laubholzxylane.

Das Verhältnis von Xylose zu 4-O-Methyl-Glucuronsäure bei der europäischen Buche ist 10:1 (Aspinal, Hirst und Mohamed, 1954), sowie entfällt bei der amerikanischen Buche, der weißen und gelben Birke, Ahorn und Zitterpappel auf jeden 10. oder 11. Xylose-Rest eine Säure-Seitengruppe (Timell, 1964).

Die durchschnittlichen DP-Werte einiger Laubholzxylane sind

Tabelle 6. Durchschnittliche DP-Werte einiger Laubholzxylane (teilweise nach Koshijima, Timell und Zinbo, 1965)

Holzart	Polymer	Lösungsmittel	$\bar{P}_n$	Literatur
Fagus sylvatica	Xylan A	Wasser	150	Husemann (1940)
Fagus sylvatica	Xylan B	Wasser	157	Husemann (1940)
Fagus sylvatica	Benzyl-Acetyl Xylan A	Aceton	144	Husemann (1940)
Fagus sylvatica	"	Chloroform	146	Husemann (1940)
Fagus sylvatica	Benzyl-Acetyl Xylan B	Chloroform	150	Husemann (1940)
Populus grandudenta	Xylanbutyrate	Chloroform	130	Thompson und Wise (1952)
Betula papyrifera	Xylanacetate	Chloroform-Äthanol	197	Glaudemans und Timell (1958)
Betula papyrifera	Xylanacetate	Chloroform-Äthanol	215	Goring und Timell (1962)
Betula papyrifera	Xylanacetate	Tetrachlor-äthan	171-166 175	Lebel, Goring und Timell (1963)
Betula papyrifera	Xylanacetate	Dimethyl-sulfoxid	131	

in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Messungen der Lichtstreuung und des Sedimentationsgleichgewichts an Birkenholzxylan (Betula papyrifera) ergaben, daß der DP dieses Xylans, der sich aus dem Gewichtsmittel ergibt, nur etwas höher liegt, als sein DP aus dem Zahlenmittel. Daraus wird auf eine ziemlich enge Molekulargewichtsverteilung geschlossen. Die Fraktionierung des gleichen Xylans oder seiner Acetat-Derivate bekraftigten diesen Schluß (Lebel und Goring, 1963). Die Abbildung 8 zeigt die Verteilungskurven des acetylierten 4-O-Methyl-Glucuronoxylans (Glaudemans und Timell, 1958).

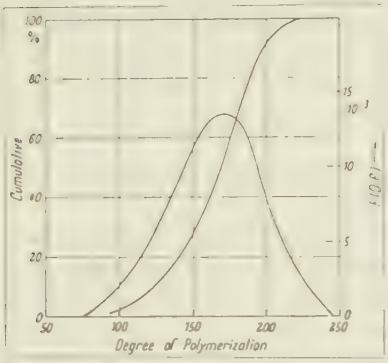


Abbildung 8. Integral- und Differential-Verteilungskurven des acetylierten Xylans (Glaudemans u. Timell, 1958)

Bis 1964 glaubte man, daß die Laubholzxylane eine lineare Struktur hätten. Zinbo und Timell (1965) konnten zeigen, daß 4-O-Methyl-Glucuronoxylan aus Zitterpappeln (Populus tremuloides) zwei Verzweigungspunkte an C-3 pro Makromolekül besitzt. Es muß daher die Existenz von leichten Verzweigungen auch in anderen Laubholzxylanen angenommen werden.

Aus den Untersuchungen von Treiber, Toplak und Ruck (1955) müßte geschlossen werden, daß die Xylane in Buchenholz amorph seien. Auf einen hexagonal-kristallinen Feinbau des stark abgebauten Xylans wurde erstmal von Yundt (1951) geschlossen. Die Kristallisierbarkeit abgebauter Xylane innerhalb der Cellulosefibrillen wurde untersucht und auf die mögliche intramolekulare Wasserstoffbindungen hingewiesen (Marchessault, 1964, Marchessault, Settineri und Winter, 1967). Aufgrund seiner Untersuchungen entwarf Marchessault (1964) ein Modell, nach dem man sich vorstellen kann, daß Xylanmoleküle in der Zellwand das Bestreben zur fibrillären Zusammenlagerung haben (Abbildung 9).

Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß sich aus

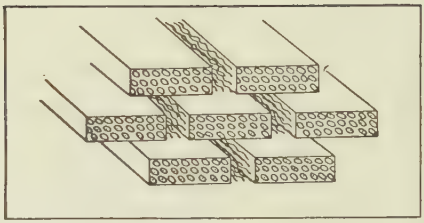


Abbildung 9. Anordnungsmodell für Xylanketten innerhalb der Cellulosefibrillen (Marchessault,1964)

Buchenholzpolyosen isolierte Hauptfraktion (73,3 % Xylan) zu fibrillären Elementen zusammenlagern kann (Fengel, 1967 a, 1970 c). Fengel und Przyklenk (1976) fraktionierten den Alkali-Extrakt aus Buchenholocellulose mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie. Die Fraktionen, die nur reines oder fast reines 4-O-Methylglucuronoxylan enthalten, zeigen am Elektronenmikroskop spindelförmige Bündel aus dünnen, steifen Fibrillen mit dem Durchmesser von 1,5 - 2 nm (Abbildung 10).

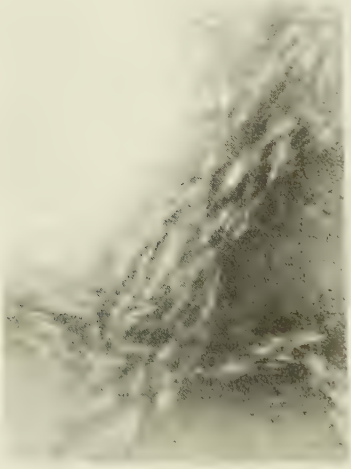


Abbildung 10. Elektronenmikroskopische Aufnahme der 4-O-Methylglucuronoxylan-Fraktion (Fengel und Przyklenk, 1976)

3.2.2. Laubholzglucomannane

Laubhölzer enthalten gewöhnlich 3-5 % Glucomannane. Für ihre Isolierung muß erst das Holz delignifiziert werden. Anschließende KOH-Extraktion entfernt fast das gesamte Xylan, wobei das Glucomannan unverändert zurückbleibt. Der Rückstand wird dann mit wäßriger 17,5 % iger NaOH-Lösung, die 4 % Borat enthält, behandelt. Die Reinigung des erhaltenen, rohen Glucomannans erfolgt mit $Ba(OH)_2$ (Abbildung 11).

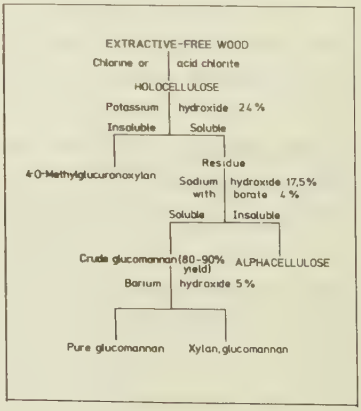


Abbildung 11. Isolierungsschema von Polyosen aus Laubholz (Timell,1960)

Dieses Polysaccharid besteht aus ß-D-Glucose- und ß-D-Mannose-Resten in 1-4-Bindung. Aus Birkenholz isoliertes Glucomannan hat einen durchschnittlichen DP-Wert von 65-70, das Rotahornholz-Glucomannan einen von 70 (Timell, 1959,1960, Mian und Timell 1960). Es wird auf ein im wesentlichen lineares Glucomannan-Molekül geschlossen. Die Konstitution des Glucomannans ist in Abbildung 12 dargestellt.

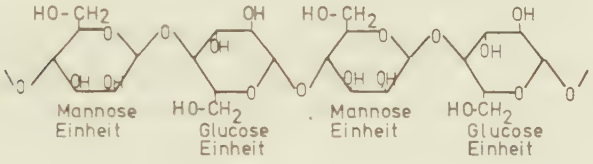


Abbildung 12. Ausschnitt aus dem Glucomannan

Einige Eigenschaften der Glucomannane von vier Laubhölzern sind in der Tabelle 7 zusammengestellt. Da das Glucomannan während der Isolierung teilweise abgebaut wird, ist nicht bekannt, ob diese Glucomannane im nativen Zustand teilweise acetyliert sind.

Tabelle 7. Eigenschaften der Glucomannane

Art des Holzes	Mol-Verhältnis Glu : Man	DP	Natur der Kette	Literatur
Betula papyrifera	1 : 1,1	65-70	linear	Timell,1959, 1960a
Acer rubrum	1 : 2	70	linear	Mian-Timell, 1960
Acer saccharum	7 : 3	25-27	linear	Adams, 1961
Carpinus betulus	2 : 3	64	geringe Verzweig.	Ebringerova et al,1972

3.2.3 Galactane

Schon eine partielle Hydrolyse der Alpha-Cellulose des Birkenholzes führte zur Isolierung eines Disaccharides. Dieses wurde

von Gillham, Perlin und Timell (1958) als 4-O-ß-D-Galactopyranosyl-D-Galactose identifiziert.

Von Adams und Bishop (1960) isoliertes Arabino-Galactan aus dem Ahorn-Splintholz enthielt Galactose, Arabinose und Rhamnose in Verhältnis von 51:44:5 und war elektrophoretisch einheitlich.

Das Zugholz von Angiospermen unterscheidet sich chemisch von normalem Holz durch seinen geringeren Lignin- und höheren Glucose und Galactose-Gehalt (6,0 % Galactan gegenüber 1,6 % für normales Holz der Buche, Timell 1969).

Meier (1962) und Chung-Ming Kuo und Timell (1969) isolierten Galactane aus dem Zugholz europäischer und amerikanischer Buche. Die relative Zuckerzusammensetzung der Zugholz-Galactane finden sich in Tabelle 8.

Tabelle 8. Zusammensetzung der Zugholzgalactane

Zucker-Reste	Fa. sylvatica (Meier,1962)	Fa. grandifolia (Kuo u.Tim.1969)
Galactose %	69,3	62,4
Rhamnose %	20,5	22,2
Arabinose %	6,0	9,7
Xylose %	4,2	5,7

Bei der Reindarstellung von chemisch homogenen Galactanen begegnet man grossen Schwierigkeiten. Meier (1962) verwendete eine 8 % ige wäßrige NaOH-Lösung, wobei die Hälfte des Galactans aus dem Holz in den Extrakt gebracht wurde.

Das unten stehende Isolierungsschema stammt von Kuo und Timell (1969). Die Ausfällung des mitgelösten Xylans erfolgt durch Fehlings-Lösungen. Dabei entsteht ein unlöslicher Kupfer-Komplex. Das zurückbleibende Galactan-Xylan-Gemisch wird mit einer Jod-Lösung behandelt. Dieses Reagenz bildet einen unlöslichen Komplex mit linearen jedoch nicht mit verzweigten Polysacchariden. Nach diesen zwei Behandlungen gewinnt man das gereinigte Galactan in einer Ausbeute von 2,7 % des Holzes.

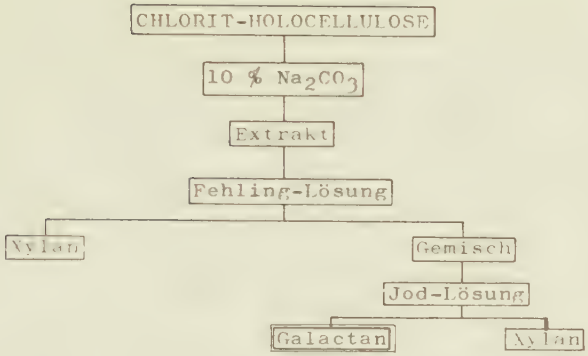


Abbildung 13. Isolierungsschema des Galactans (Kuo, Timell, 1969)

Das so isolierte Galactan enthält 29,0 % Uron-Anhydride. Meier (1962) gibt den fast gleichen Uron-Anhydriden-Gehalt für sein Galactan mit 28 % an.

Ob es sich bei den Galactanen um ein homogenes Polymer handelt, ist noch nicht sicher. Sein Polymerisationsgrad ist viel höher als der der anderen Polyosen im Holz, obwohl es bei einem stark verzweigten Makromolekül von einem DP zu sprechen nicht ganz sinnvoll wäre. Meier (1962) berichtet für sein Galactan einen DP-Wert von 380, während Kuo und Timell (1969) einen etwas niedrigeren Wert, nämlich 344 erhielten. Das Polysaccharid zeigt eine enge Molekulargewichtsverteilung.

Einem "Arabinogalacturonoglucurono-4-O-Methyl-Glucuronorhamnogalactan" wird das Zugholz-Galactan zugeschrieben. Trotz der beträchtlichen Anzahl von strukturellen Beweisen ist es noch nicht möglich, eine einheitliche Formel aufzustellen. Abbildung 14 zeigt eine der möglichen Strukturformeln für unabgebautes Galactan (Kuo und Timell, 1969), die aufgrund der partiellen Hydrolyse und Methylierungen gewonnen wurde.

Nach dieser Formel besteht das Galactan aus einer Hauptkette von (1-4)-gebundenen ß-D-Galactopyranose-Resten. Ungefähr die Hälfte davon sind am C-6 mit verschiedenen Seitenketten substituiert. Darunter befinden sich (1-6) gebundenen ß-D-Galactopyranose-Reste, von denen manche am C-6 ihrer Endeinheiten mit ß-D-Glucuronsäure oder 4-O-Methyl-ß-D-Glucuronsäure enden.

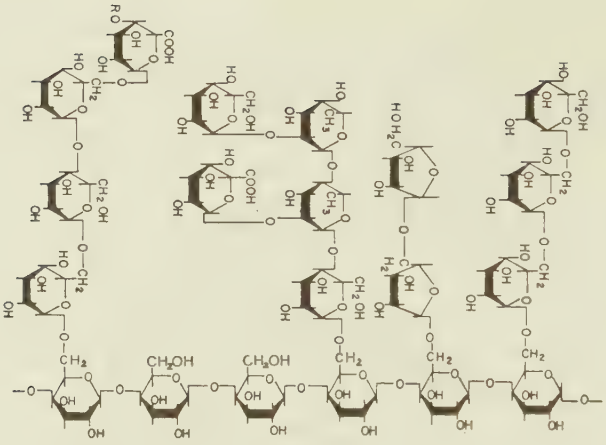


Abbildung 14. Die Strukturformel für unabgebautes Zugholz-Galactan (Kuo und Timell, 1969)

In den Seitenketten sind außerdem noch (1-4) gebundene α-L-Rhamnopyranose-Reste enthalten, die an ihrem C-2 α-D-Galacturonsäure-Einheiten tragen, während ein vierter Seitenkettentyp aus (1-5) gebundenen α- und ß-L-Arabinofuronose-Resten besteht.

Sowohl die chemische Struktur als auch die geringe Eigenviskosität deuten auf einen relativ hohen Verzweigungsgrad für das Galactan.
Somit unterscheidet sich das Zugholzgalactan sehr von dem Druckholzgalactan (in Nadelhölzern), das eine einfache nur aus (1-4)-gebundenen Galactose-Resten zusammengesetzte Struktur besitzt und viel niedrigeren Uronsäure-Gehalt (weniger als 13 %) hat.

Daß auch niedermolekulare, freie Kohlenhydrate u.a. Glucose, Fructose, Saccharose im Buchenholz (Fagus sylvatica) vorhanden sind, wurde von Dietrichs und Scheich (1964) gefunden.

3.3. Die Verteilung der Polysaccharide in der Zellwand

Asunmaa und Lange (1954) schließen nach den Untersuchungen an den veresterten Polysacchariden des Holzes, daß die Cellulose-Konzentration in Richtung zu Lumen zunimmt.

Die Untersuchungen von Sultze (1957) an Zitterpappel (Populus tremuloides) ergaben folgende Ergebnisse:

- Der Glucan- und Mannan-Gehalt steigen von kleinen Mengen in der Primärwand zu einem Maximum in der T-Schicht.
- Das Xylan liegt hauptsächlich in der S-2 der Zellwand vor und nimmt in Richtung zu T und Primärwand beträchtlich ab.
- Uronanhydride sollen vornehmlich in der Primärwand vertreten sein, und ihr Anteil sinkt schnell zu einem Minimum in der Tertiärwand.

Meier und Wilkie (1959), Meier (1961, 1962a) isolierten Faserproben in verschiedenen Reifestadien mit einem Mikromanupulator. Die Proben enthalten (M+P), (M+P+S-1), (M+P+S-1+S-2 außen), (M+P+S-1+S-2+T)-Schichten. Die Ergebnisse der Polysaccharid-Analyse sind für Birkenholzfasern in der Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9. Prozent-Anteil der Polysaccharide in verschiedenen Zellwandschichten der Birkenfaser (Meier, 1962a)

Polysaccharide	M+P[a]	S-1	S-2 außen	S-2 innen+T
Galactan	16,9	1,2	0,7	0
Cellulose	41,4	49,8	48,0	60,0
Glucomannan	3,1	2,8	2,1	5,1
Araban	13,4	1,9	1,5	0
GluUr.xylan	25,2	44,1	47,1	35,1

[a] enthält auch eine hohe Prozent der Pectinsäure

Die Mittellamelle und Primärwand sind wie erwartet reich an Pectinsubstanzen

3.4. Lignin

Einen kennzeichenden Bestandteil verholzter Pflanzengewebe bildet das Lignin. Seine genaue Struktur ist noch nicht völlig geklärt. Im wesentlichen handelt es sich um eine makromolakulare, amorphe, drei dimensional vernetzte aromatische Substanz mit Ausnahme geringer Mengen weniger hochpolymerisierter Anteile

bei gewöhnlicher Temperatur in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist (Kleinert, 1973). Es stellt eine wesentliche Komponente des Holzes von Gymnospermen und Angiospermen mit einem Anteil von 15 bis 36 % dar. Nadelhölzer enthalten in allgemeinen mehr Lignin als Laubhölzer.

Nach den Untersuchungen von Lange (1954) kommt die höchste Ligninkonzentration in der Mittelschicht vor (bei Nadelhölzern 70 % bzw. bei Laubhölzern 90 %). Mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Ligningerüsten konnte auf die Verteilung des Lignins in der Zellwand geschlossen werden (Jayme und Fengel, 1961, Sachs, Clark und Pew, 1963, Sachs, 1965, Fengel, 1965, Bentum, Côté, Day und Timell, 1969). Nach Ergebnissen derartiger Untersuchungen ist dann bekannt, daß im Vergleich zu den Tracheiden der Nadelhölzer die Laubholzfaser (Acer saccharum,Fagus sylvatica) mit der Ausnahme der Tertiärwand weniger lignifizierte Zellwand besitzen (Sachs,1965). Bentum,Cote,Day und Timell (1969) untersuchten die Ligninverteilung in Normal und Zugholz von vier Laubhölzern (Acer rubrum, Fagus grandifolia,Populus tremuloides,Ulmus americana) und schlossen, daß in den Normalholzfasern die S-1 eine höhere Ligninkonzentration hat, als die S-2 Schicht. In den Zugholzfasern sind dagegen S-1 und S-2 Schichten völlig lignifiziert.

Ligningerüste von Laubholzzellen, speziell von Holzstrahlparenchymzellen sind in der Mittelschicht etwas lockerer gepackt und in der Sekundärwand besteht kaum ein Zusammenhalt des Gerüstes (Fengel, 1965, Abbildung 15).

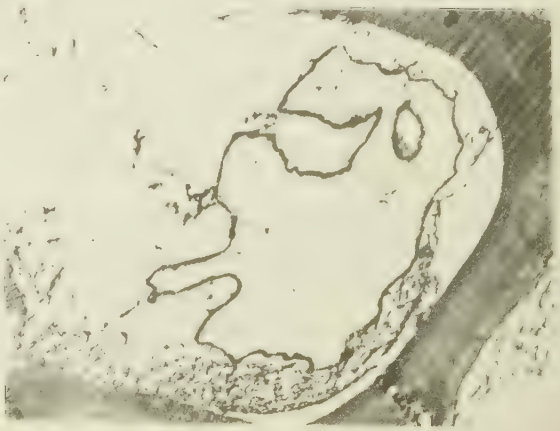


Abbildung 15. Ligningerüst von Parenchymzellwänden (Buche) (Fengel, 1968)

In den letzten Jahren bestimmten Goring und Mitarbeiter die Verteilung des Lignins in verschiedenen Hölzern durch Anwendung der UV-Mikrospektrophotometrie auf ultradünne Holzschnitte (Fergus, Procter, Scott u. Goring, 1969, Scott, Procter, Fergus u. Goring, 1969, Fergus u. Goring, 1968). Fergus und Goring (1968) fanden, daß 19 % des gesamten Lignins in Mittelschicht vertreten sind, während 60 % in Sekundärschicht der Birkenholzfaser vorkommen.

Zur schonenden Isolierung des Lignins werden zahlreiche, unterschiedliche Methoden verwendet, die bei Sarkanen und Ludwig (1971) und Browning (1967) ausführlich zu finden sind. Zu den wichtigsten gehören Milled-Wood-Lignin (MWL), Alkohol-Lignin und enzymatisch gewonnenes Lignin.

Milled-Wood-Lignine werden gewöhnlich nach der Methode von Björkman (1956) isoliert. Björkman extrahierte in Toluol schwinggemahlenes Holz mit Dioxan. Das nach Umfällungen gewonnene, helle Pulver ist aschefrei und kann 2 bis 8 % Kohlenhydrate enthalten.

Das Verfahren von Brauns (1939) basiert auf der Extraktion von fein gemahlenem Holz mit Alkohol. Brauns Lignin wird durch Verdünnung des Extrakts mit Wasser ausgefällt. Durch Umfällung des anschließend in Dioxan gelösten Lignins wird ein cremefarbiges Pulver gewonnen.

Enzymatische Ligninpräparate, die weitgehend unverändert sein sollen, wurden von Nord und Schubert (1951) durch Zerstörung der Polysaccharide mit Hilfe von Braunfäulepilzen erhalten.

Die quantitative Bestimmung des Lignins beruht im allgemeinen auf der Hydrolyse des Polysaccharidenanteils mit konzentrierten Säuren. Klason (1923) beschrieb eine Methode mit konzentrierter Schwefelsäure, wodurch der Begriff "Klason Lignin" entstanden ist. Eine Verfeinerung dieser Methode mit 72 %iger Schwefelsäure wurde von Bamford und Campbell (1936) ausgearbeitet. Den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration auf die Ligninmenge untersuchten Freudenberg und Ploetz (1940). Bei zu geringer Stärke der Schwefelsäure bleiben Polysaccharide im Lignin, bei zu hoher Konzentration treten Huminsubstanzen hinzu. Nach dem Tappi-Standard T 13m-54 wird das Holz vor der Hydrolyse mit 72 %iger

Schwefelsäure zunächst mit Wasser extrahiert, um die Entstehung unlöslicher Umwandlungsprodukte aus den wasserlöslichen Polysacchariden zu verhindern. Zu diesem Zweck verwendeten Runkel und Wilke (1951) ein Gemisch von Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure.
Daß ein Teil des Lignins durch die 72 %ige Schwefelsäure hydrolysiert und dadurch löslich wird, stellten Campbell und McDonald (1952a) fest. Das Ultraviolett-Absorption-Spektrum des säurelöslichen Hydrolysates von Buchenholz hat ein definiertes Maximum bei 277,5 nm. Nach Untersuchungen von Bland, Skicko und Menshun (1975) bei Eucalyptus regnans sollte das säureunlösliche Lignin hauptsächlich vom Lignin in der Mittelschicht und säurelösliches von dem der Zellwand abstammen.

Johnson, Moore und Zank (1961) bestimmten den Ligningehalt der Proben in Acetylbromid-Essigsäure-Lösungen spektrometrisch bei 280 nm. Die Acetylbromid-Methode wurde später modifiziert (Bagby, Cunningham u. Maloney, 1973). Wegen des Einflusses störender Substanzen (Furfural) wurden Versuche zur Bestimmung des gesamten Lignins im Eucalyptusholz bei 206 nm durchgeführt (Bland u. Menshun, 1971).
Der Grundbaustein des Lignins ist die Phenylpropan-Einheit. Aus einer enzymatisch eingeleiteten Dehydrogenierungspolymerisation der drei Ausgangssubstanzen trans-Coniferyl-(1), trans-Sinapyl-(2), und trans-p-Cumaryl-Alkohole (3) entsteht das Lignin (Abbildung 16).

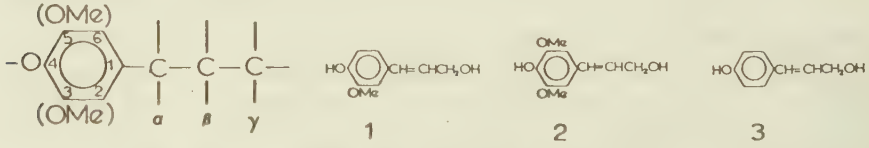


Abbildung 16. Phenylpropan-Einheit und die Ausgangssubstanzen des Lignins

Während das Lignin in Nadelhölzern fast ausschließlich aus Conyferylalkohol-Komponenten (Guajacyl-Lignin) zusammengesetzt ist, enthält das Laubholzlignin eine erhebliche Menge der Sinapylalkohol-Komponente und wird daher auch Guajacyl-Syringyl-Lignin genannt.

Für die Charakterisierung des Lignins sind die Anzahl der Methoxylgruppen ($-OCH_3$) und das Verhältnis zwischen Methoxyl und C-9 (Methoxylgruppenanzahl pro Phenylpropan-Einheit) entscheidend. Der Methoxylgehalt der Laubholzlignine schwankt in einem weiten Bereich, als der der Coniferenlignine (17,4-22,2 %, Brauns, 1952). Das Verhältnis von Methoxylgruppen zu Phenylpropan-Einheiten variiert zwischen 1,20 und 1,59. In der Tabelle 10 (Seite 30) ist die Zusammensetzung von Milled-Wood-Ligninen einiger Laubhölzer und ihr MeO/C-9-Verhältnis zusammengefaßt.

Aus der Elementar-Zusammensetzung des Lignins werden nach Freudenberg (1968) der durchschnittliche Grad der Dehydrogenierung pro Aryl-Propan-Einheit und die Anzahl der addierten Wassermoleküle abgeschätzt. Dadurch kann auf die Summenformel für die Lignine geschlossen werden. In Tabelle 11 wurden analytische Vergleiche der Milled-Wood-Lignine bezüglich ihrer Summenformel, Dehydrogenierungsgrade und addierten Wassermoleküle zusammengestellt (Sarkanen und Ludwig, 1971).

Tabelle 11. Analytische Vergleiche der Milled-Wood-Lignine

Table 5.12. Analytic Comparisons of Milled Wood Lignins

Species	C_9-formula	Methoxyl-free formula	Degree of dehydrogenation	Moles of added H_2O	Ref. No.
E-hydroxycinnamyl alcohol	$C_9H_{10}O_2$	$C_9H_{10}O_2$	0	0	
Spruce	$C_9H_{7.92}O_{2.40}(OMe)_{0.92}$	$C_9H_{8.04}O_2(H_2O)_{0.40}$	1.96	0.40	301
	$C_9H_{8.83}O_{2.37}(OMe)_{0.96}$	$C_9H_{8.05}O_2(H_2O)_{0.37}$	0.95	0.37	11
Beech	$C_9H_{9.50}O_{2.86}(OMe)_{1.43}$	$C_9H_{8.21}O_2(H_2O)_{0.96}$	0.93	0.86	11
	$C_9H_{7.59}O_{2.53}(OMe)_{1.39}$	$C_9H_{7.92}O_2(H_2O)_{0.53}$	2.14	0.53	301
Birch	$C_9H_{9.93}O_{2.77}(OMe)_{1.58}$	$C_9H_{9.07}O_2(H_2O)_{0.77}$	0.93	0.77	11

Die Konstitution des Coniferenlignins ist heute in den Grundzügen bekannt, nachdem Freudenberg ein Schema für das Lignin der Fichte entworfen hatte (Freudenberg, 1964, Freudenberg und Harkin, 1964). Die Klärung der Strukturformel des Laubholzlignins ist wegen der Anwesenheit von Syringyl-Einheiten mit grösseren Schwierigkeiten verbunden, als die des Nadelholzlignins.

Tabelle 10. Zusammensetzung der Milled Wood Lignine aus einigen Laubhölzern

Holzart	Analytische Zusammensetzung C %	H %	O %	MeO %	MeO/C_9	Literatur
Betula verrucosa	58,82	6,49	33,95	21,51	1,58	Björkman-Person (1957)
Fagus sylvatica	60,33	6,27	33,35	21,39	1,43	Björkman-Person (1957)
Populus tremula	60,36	6,16	33,00	21,44	1,43	Björkman-Person (1957)
Populus deltoides	59,28	5,70	35,02	18,05	1,20	Sarkanen,Chang,Allan(1967)
Acer macrophyllum	60,37	5,68	33,95	20,02	1,34	Sarkanen,Chang,Allan(1967)
Rhamnus purshiana	60,22	6,05	33,73	21,43	1,44	Sarkanen,Chang,Allan(1967)
Arbutus menziesii	58,24	6,98	34,78	22,58	1,59	Sarkanen,Chang,Allan(1967)
Fagus sylvatica	61,27	5,86	32,87	22,80	1,52	Freudenberg-Dietrich(1948)
Fagus sylvatica	61,7	6,0	32,3	22,2		Stumpf-Freudenberg (1950)
Eucalyptus regnans	59,18	6,29	33,6	22,77	1,57	Bland-Menshun (1970)

Die C-9-Einheiten sind miteinander durch verschiedene C-C oder C-O-Bindungen verknüpft. Für die Klärung dieser Bindungen zwischen C-9-Einheiten im Buchenholzlignin wurden grundsätzlich zwei Methoden entwickelt, durch die das Lignin unter milden und schonenden Bedingungen bis zu monomeren, di- und oligomeren Phenylpropanen abgebaut werden konnte (Nimz, 1965, Nimz und Gaber 1965, Nimz, 1966, Nimz, Das und Minemura, 1971). Dabei sollen keine Sekundärreaktionen bzw. Kondensationsprodukte auftreten.

Durch eine verlängerte Wasserextraktion werden nach der ersten Methode die Aryl-Äther-Bindungen (nicht cyclische α-O-4-Bindung) im Lignin gespalten. Auf solche Weise wurden ungefähr ein Dutzend dimere und oligomere Lignole aus Buchenholz extrahiert (Abbildung 17, Nimz, 1965, 1966).

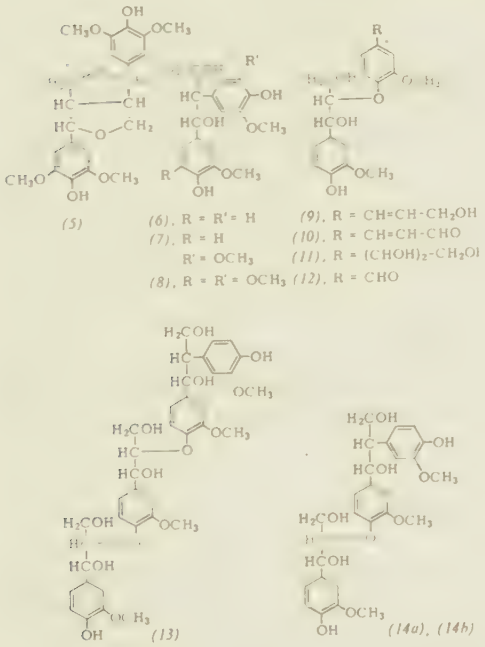


Abbildung 17. Di-, tri- und tetramere Lignole aus Buchenholzlignin (Nimz, 1974)

Bei der zweiten Methode des Lignin-Abbaus wird Thioessigsäure verwendet. Diese ermöglicht die Spaltung der ß-Aryl-Äther-Bindungen (ß-O-4), durch einen Effekt benachbarter Gruppen.

Da die ß-Aryl-Äther-Bindungen im wesentlichen zwischen C-9-Einheiten bestehen, konnten 91 % des Buchenholzlignins als monomere, dimere, trimere und tetramere Abbauprodukte isoliert werden. Die dimeren Abbauprodukte sind der Abbildung 18 zu entnehmen (Nimz und Das, 1971, Nimz, 1973).

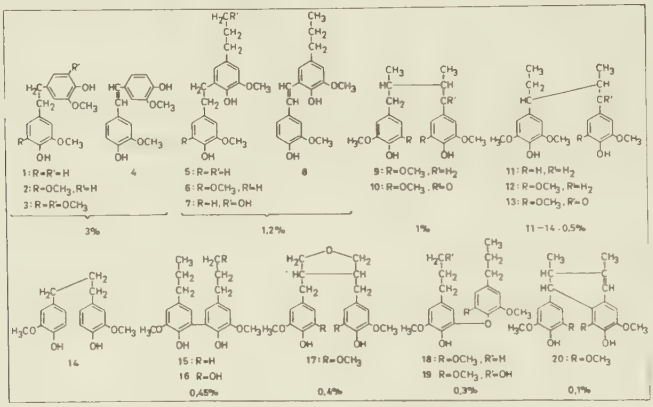


Abbildung 18. Dimere Abbau-Produkte aus dem Buchenholzlignin (Nimz, 1973)

Aus der Isolierung von ca 30 dimeren und oligomeren Lignin-Abbauprodukte konnte die Existenz von mindestenz 10 verschiedenen Bindungsarten zwischen C-9-Einheiten gezeigt werden. In der Tabelle 12 finden sich die Bindungsarten und ihre Prozentanteile für Buchenholzlignin.

Tabelle 12. Bindungsarten und ihre Prozentanteile in Buchenholzlignin (Nimz, 1974)

Bindungsart	% Anteil
Nicht cyclische α- und ß-Äther	65
ß-1 Bindung (1,2-Diarylpropan-Einheit)	15
ß-5 Bindung (Phenylcoumaran Einheit)	6
ß-ß Bindung(Syringaresinol u.pinoresinol Einheit)	5
α-ß Bindungen	2,5
5-5 Bindung (Biphenyl Einheit)	2,3
ß-ß Bindung in dibenzyltetrahydrofuran Einheit	2,0
5-O-4 Bindung (Diphenyl Äther Einheit)	1,5
ß-ß und α-6 Bindung (Tetralin Einheit)	0,5

Schließlich ist es Nimz (1973,1974) gelungen, unter Berücksichtigung der Verhältnisse von verschiedenen Bindungstypen ein konstitutionelles Schema mit 25 C-9-Einheiten für das Buchenholzlignin aufzustellen (Abbildung 19). Die aus dem Schema errechenbare elementare Zusammensetzung des Lignins stimmt mit der von Freudenberg und Singhu (1961) experimentell gefundenen gut überein.

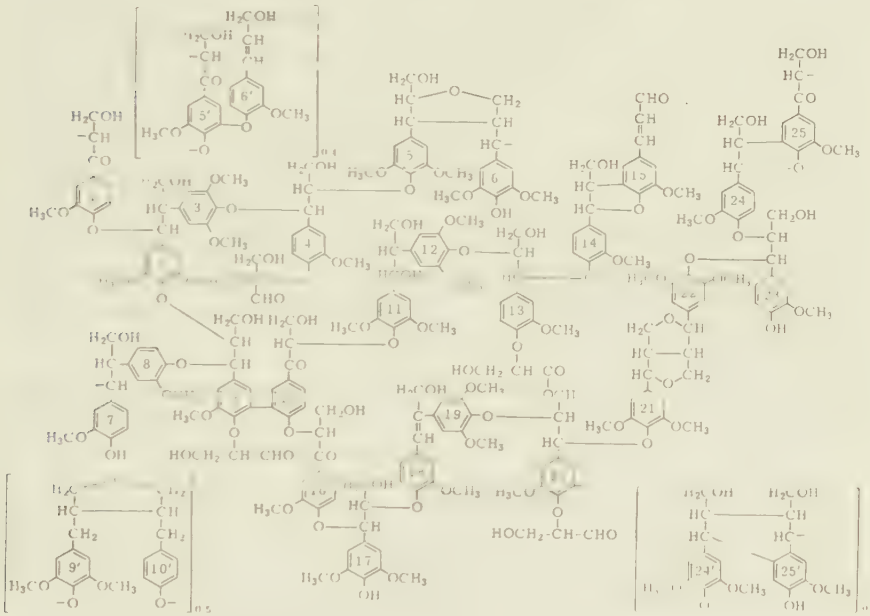


Abbildung 19. Das Konstitutionsschema des Buchenholzlignins (Nimz, 1973, 1974)

Die Anteile an Guajacyl-, Syringyl- und Cumaryl-Einheiten im Buchenholzlignin werden wie folgt angegeben (Freudenberg und Neish,1968).

Cumaryl-Einheiten	: 5 %
Coniferyl-Einheiten	: 52 %
Sinapyl-Einheiten	: 43 %

3.5. Lignin-Polysaccharid-Komplexe

Den Lignin-Polysaccharid-Komplexen wird in den letzten Jahren in der Holzchemie immer mehr Bedeutung beigemessen. Der Grund dafür ist einmal die bessere Aufklärung der Zwischenreaktionen während der Holzbiosynthese und zum Zweiten die Beantwortung der Frage nach der Auflösung von Lignin und Polysacchariden bei Zellstoff- und Bleich-Prozessen.

Über Lignin-Polysaccharid-Komplexe liegt eine große Anzahl von Literatur vor. Merewether (1957) kam nach einer sorgfältigen Prüfung der bis zu diesem Zeitpunkt erschienenen Arbeiten zu der Ansicht, daß mehrere Phänomene durch die Annahme definierter Komplexe zwischen Lignin und Polysacchariden mit chemischer Bindung zu erklären sind. Z.B. war es noch nicht möglich, Ligninfreie Kohlenhydrate aus dem unhydrolysierten Holz zu gewinnen.

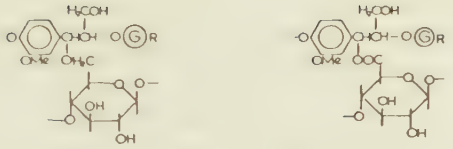
Andererseits gelang es bisher noch nicht, Abbauprodukte von nativen Pflanzenligninen zu isolieren, in denen die chemischen Bindungen zwischen Lignin und Polysacchariden in einer identifizierbaren Form erhalten geblieben sind.

Die Möglichkeit der Bildung von Lignin-Polysaccharid-Bindungen konnte während der Dehydrogenierung von Conyferylalkohol von Freudenberg und Harkin (1960) gezeigt werden.

1) α-Äther-Bindungen könnten durch Addition von Hydroxylgruppen in mehreren Monosaccharid-Einheiten der Polyosen an die Propylkette möglich sein (Abbildung 20 a). Diese Bindungsart ist mit milden Säuren hydrolytisch spaltbar aber sie ist widerstandsfähig gegen eine Alkali-Hydrolyse (Bolker und Wang, 1969). Aufgrund von NMR-spektroskopischen Untersuchungen und der Alkali-Stabilität des Lignin-Polysaccharid-Komplexes bekräftigten Merewether, Samsuzzaman, (1972), Merewether, Samsuzzaman u. Calder (1972), Merewether, Samsuzzaman u. Cooke (1972) die Annahme, daß solche Bindungen vorkommen.

2) Bei den Laubhölzern sollten besonders Ester-Bindungen an Glucuronsäure-Resten erwartet werden. Die Uronsäure-Einheiten schienen als Kettenglieder zwischen Xylan und Ligninpolymeren zu wirken. Sie sind gegenüber einer alkalischen Hydrolyse nicht

Abbildung 20. Mögliche Lignin-Polysaccharid-Bindungen (Sarkanen u. Ludwig, 1971)



a b

resistent (Stewart, 1973, Abbildung 20 b).

3) Durch Radikalreaktionen entstehen zusätzlich zu -C-O-Bindungen auch C-C-Bindungen. Sie sind vermutlich gegenüber den Hydrolysen resistenter als die ersten beiden Bindungsarten.

4) Schließlich sollte als vierte Möglichkeit Phenyl-glycosidische Bindungsart erwähnt werden.

Bereits Prey, Waldman und Stiglbrunner (1955) isolierten aus dem technisch gewonnenen Alkalilignin von Buchenholz Lignin-Polysaccharid-Komplexe als alkoholunlösliche Fraktionen. Später widmeten sich Kosikova, Joniak und Skamla (1972) der Isolierung und Identifizierung der Lignin-Polysaccharid-Komplexe im Buchenholz. Die Isolierung erfolgte nach dem in Abbildung 21 angegebenen Schema.

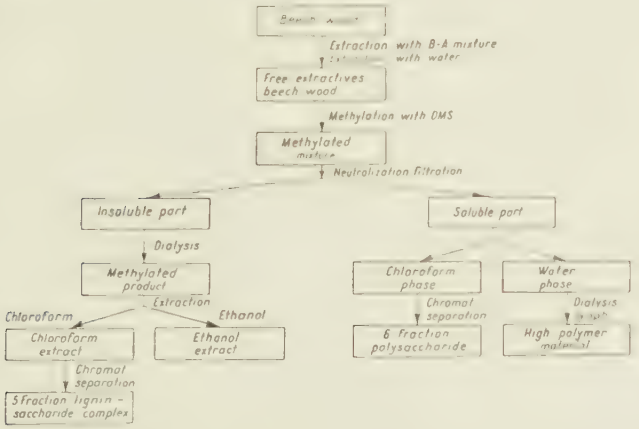
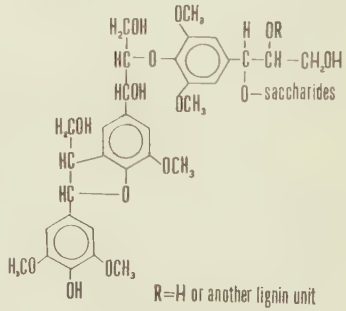


Abbildung 21. Schema der Isolierung von Lignin-Polysaccharid-Komplexen aus Buchenholz (Kosikova, Joniak und Skamla, 1972)

In dem isolierten Komplex konnte mit Hilfe der Chromatographie, UV-, IR- und NMR-Spektroskopie die Existenz von Lignin und Kohlenhydraten gezeigt werden. Die Ergebnisse von UV-spektrometrischen Untersuchungen der Alkali- und Säure-Stabilität des Komplexes führten zu dem Beschluß, daß das Lignin und Polysaccharide miteinander eher durch phenylglycosidische Bindungen gebunden sein könnten (Kosikova, Joniak und Skamla, 1972). Das Verhältnis von Lignin zu Polysacchariden wurde im untersuchten Komplex mit Hilfe der Informationen aus NMR-Untersuchungen an Modellsubstanzen für Lignin, Polysaccharide und Lignin-Polysaccharid-Komplex als 2 : 1 bestimmt (Kosikova, Polcin und Joniak, 1973 a).

Im Komplex aus acetyliertem Buchenholz war Xylose als überwiegender Zuckeranteil vorhanden. Darüber hinaus wurde auf ein Lignin-Pentosan oder Lignin-Xylan-Komplex geschlossen, in dem drei Pentose-Einheiten zu einer trimeren Ligninkomponente gehören (Abbildung 22, Kosikova, Polcin und Joniak, 1973 b).

Abbildung 22. Hypothetische Lignin-Einheit in isoliertem Lignin-Polysaccharid-Komplex (Kosikova, Polcin, Joniak, 1973b)



4. Die Bedeutung der schonenden Delignifizierung im Hinblick auf die Trennung der einzelnen Bestandteile des Holzes

Nach einem Überblick über die Zusammensetzung des Holzes wird ersichtlich, daß die Trennung und Bestimmung der einzelnen Bestandteile nicht auf einfache Weise möglich ist. Bisher sind vom technischen Bereich bis zum Labormaßstab zahlreiche Methoden entwickelt worden und von Tag zu Tag erscheinen weitere Arbeiten, die sich mit weiteren Verbesserungen der Analysen-Methoden befaßen.

Im allgemeinen beginnt man mit der Entfernung des Lignins aus dem Holzverband, wobei der Rückstand als Holocellulose bezeichnet wird. Dieser Entfernungsprozeß -Delignifizierung- stellt eine der wichtigsten Phasen der Holzanalyse dar. Es konnte bisher keine Methode gefunden werden, die das gesamte Lignin aus dem Holz zu beseitigen vermag, ohne den Polysaccharid-Anteil zu schädigen. Diese Tatsache wurde von vielen Autoren auf die Existenz von chemischen Bindungen zwischen Holzkomponenten (Lignin-Polysaccharid-Komplexe) zurückgeführt.

Eine Delignifizierung sollte also möglichst schonend wirken. In der Holocellulose bleibt immer ein Teil des Lignins zurück. Und selbst bei schonendsten Methoden hat man Verluste an Kohlenhydraten.

Das Restlignin in der Holocellulose und die Kohlenhydraten-Verluste sollten möglichst gering sein, während die Polysaccharide in der Holocellulose möglichst weitgehend in ihrem nativen Zustand erhalten bleiben.

Wie anfangs gesagt, gibt es eine große Anzahl von Methoden, von denen einige für technische Zwecke in der Zellstoffindustrie verwendet werden (Sulfit- und Sulfat-Methoden u.a.), während andere Methoden, die weit schonender sind, im Labormaßstab Anwendung finden. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei der wichtigsten oxidierend-wirkenden Delignifizierungsmethoden - $NaClO_2$-Delignifizierung und Aufschluß mit Peressigsäure- sowie mehrere Methoden mit hydrotropen Aufschlußmitteln, bei denen sich der Oxidationseffekt der Delignifizierung vermeiden läßt, diskutiert.

4.1. $NaClO_2$-Delignifizierung

Die Bedeutung der $NaClO_2$-Delignifizierung unter der Vielzahl von Delignifizierungsmethoden mit chlorhaltigen Mitteln wurde von Wegener (1975) ausführlich erörtert. Aus den Arbeiten von Wenzl (1941) sowie Jayme und Mo (1941) geht hervor, daß Natriumchlorit für die Delignifizierung von Zellstoffen infolge seiner die Cellulose und andere Polysaccharide sehr schonenden Reaktionsweise bei der Bleiche ligninarmer und sehr ligninreicher Zellstoffe verwendet werden kann. Jayme (1942) behandelte Buchenholz mit einem durchschnittlichen Ligningehalt von 21,75 % in vier aufeinanderfolgenden Stufen bei 60°C wie folgt: Erste Stufe mit 30 % igem $NaClO_2$ 12 Stunden, zweite Stufe 25 % iges $NaClO_2$ 12 Stunden, dritte und vierte Stufe mit 25 % igem $NaClO_2$ jeweils 8 Stunden. Die Ausbeute an Buchenholz-Holocellulose, die ebenfalls die Holzstruktur zeigte, betrug 80,57 % bei einem Restligningehalt von 2,87 %. Wise, Murphy und D'Addieco (1946) änderten diese Behandlung dadurch, daß sie die Reaktionstemperatur auf 70-80°C erhöhten, die Reaktionsdauer auf 3-5 Stunden verkürzten und einstufig arbeiteten. Jayme's Angabe, daß eine kleine Menge des Lignins in der Holocellulose zurückgelassen werden muß, um höhere Verluste an Polysacchariden zu vermeiden, wurde auch von Wise, Murphy und D'Addieco bestätigt.

Runkel (1948) stellte anhand ihm bekannt gewordener Literatur die wissenschaftliche und praktische Bedeutung der Anwendung des Natriumchlorits kurz dar. Da die Reaktionen des $NaClO_2$ mit Essigsäure als Endprodukt Chlordioxyd ergibt, sah er dieses als eine transportable Form des Chlordioxyds an und fand $NaClO_2$-Aufschlüsse und -Bleichen mit solchen mit ClO_2 vergleichbar.

Timell und Jahn (1951) variierten pH und Temperatur der Chlorit-Delignifizierung bei vergleichenden Untersuchungen. Die Behandlungen erfolgten bei pH 3,8 und 78°C bzw. 52°C sowie bei pH 6,4 und 47°C.

Eine Reihe von wichtigen Einflüssen auf die Holocellulose-Ausbeute und ihren Restligningehalt wurde von Erickson (1962) ausführlich untersucht, wobei die Temperatur und pH-Wert besonders wichtig erschienen.

Klauditz (1957) delignifizierte bei 35-40°C 40 Stunden lang mit $NaClO_2$. Kürschner u.Karacsonyi (1961) fanden diese Bedingungen als geeigneteste für die Darstellung der Holocellulose.

Nach Thompson und Kaustinen (1964) lassen sich Nadelhölzer über 3-4 Wochen durch wiederholte Behandlung mit angesäuerter 4,5 %-iger $NaClO_2$-Lösung (pH=4) bei Raumtemperatur bis zu einem Restligningehalt von 2 % milde delignifizieren. Aus Buchenholzmehl stellten Dietrichs und Zschirnt (1972) nach dem vorgenannten Verfahren mit unterschiedlicher Anzahl von Behandlungsstufen und variierter Behandlungsdauer Holocellulosen her. Es zeigte sich, daß eine mehrmalige Behandlung des Holzes mit jeweils frischer Reagenzlösung nicht erforderlich ist, sondern daß eine einmalige längere Behandlung ausreicht, um Holocellulosen etwa gleicher Zusammensetzung zu isolieren. Weiterhin konnte festgestellt werden, daß ein Grenzwert von durchschnittlich 3,75 % Restlignin bei Verwendung dieses Verfahrens anscheinend nicht unterschritten wird (Behandlungsdauer = 5-7 Tage).

Beim Chemismus der $NaClO_2$-Delignifizierung kann man drei Arten von Reaktionen unterscheiden. Es sind zunächst anorganische Reaktionen, die unter verschiedenen Bedingungen zwischen Essigsäure und $NaClO_2$ ablaufen. Diese Reaktionen wurden in den Arbeiten von Wegener (1975), Bray (1906), Jayme und Hanke (1943), Barton (1950), Wegener und Fengel (1973) ausführlich behandelt.

Zum zweiten Reaktionstyp gehören die Reaktionen zwischen Lignin und den Delignifizierungsmitteln, durch die mit Chlor substituierte oder oxidierte Produkte entstehen. Die substituierten C-Atome befinden sich im Benzolkern der Phenylpropan-Einheiten von Lignin. Durch die Oxidation werden Alkyl-Aryl-Ätherbindungen sowie Propylketten abgespalten, während sich der Benzolkern durch Einwirkung des Chlordioxids über chinoide Struktur aufspaltet.
Jayme und Hanke (1943) erfaßten durch Dialyse der Aufschlußlösung rund 50 % des oxidierten nativen Lignins. Die Oxidationsprodukte waren von einheitlicher Zusammensetzung und enthielten Methoxyl-, Chlor- und wahrscheinlich auch Carboxylgruppen in wechselnden Mengen. Barton (1950) teilte die aus der Aufschluß-

lösung isolierten Substanzen in zwei Fraktionen ein. Der Autor schloß aus dem oxidativen Abbau des aromatischen Rings auf die mögliche Entstehung von Fumarsäure.

Der Mechanismus der oxidativen Delignifizierung mit $NaClO_2$ sowie die Struktur und Reaktionsfähigkeit des Chlorlignins wurden mit Hilfe von Lignin-Modell-Substanzen untersucht (Dence, Gupta und Sarkanen, 1962, Braddon und Dence, 1968).

Aufgrund der Ergebnisse schlugen Gierer und Sundholm (1971) einen oxidativen Mechanismus für die Spaltung der Ätherbindungen durch elementares Chlor in wäßriger Lösung vor. Die Bildung von O-Chinonen, die bei entsprechenden Chlor-Behandlungen von Modellsubstanzen erhalten wurden, sollte durch Chlorierung der aromatischen Kerne mit elektrophiler Eliminierung der Seitenketten und durch oxidative Spaltung der Aryl-Alkyl-Ätherbindungen erfolgen, wie in Abbildung 23 dargestellt wurde.

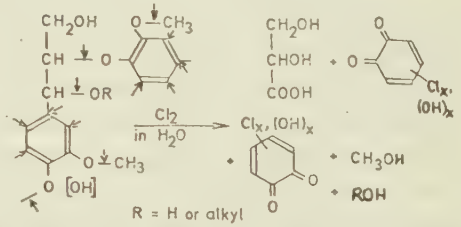


Abbildung 23. Reaktionen der strukturellen Einheiten der ß-Aryl-Ätherbindungen mit Chlor in wäßriger Lösung (Gierer u. Sundholm, 1971)

Nach einer Reihe der Untersuchungen (Lindgren u. Ericsson, 1969, Lindgren, 1971, Lindgren u. Nilsson, 1972) wurden die strukturellen Gruppen in den organischen Komponenten zusammengefaßt, die sowohl als Lignin-Modelle getestet als auch bei einer Chlorit-Oxidation erhalten wurden. Es wurde angenommen, daß die Oxidationen hauptsächlich Kettenreaktionen sind.

Die dritte Art von Reaktionen, deren Chemismus noch nicht völlig bekannt ist, findet während der Delignifizierung an den Polysacchariden statt. Im allgemeinen werden die Aldehyd-Endgruppen und Hydroxylgruppen der Polysaccharide oxidiert, wobei Carboxyl- bzw. Carbonylgruppen entstehen. Bei der Oxidation tritt eine Depolymerisation der Makromoleküle auf.

Mehrere Autoren haben nachgewiesen, daß bei der $NaClO_2$-Delig-

nifizierung Uronsäuren gebildet werden (Wise, Murphy und D'Addieco,1946, Browning und Bublitz,1953, Miyazaki, Smelstorius, Harwood und Stewart,1971). Einwirkungen von sauren Chlorit-Lösungen und wäßrigen Chlor-Lösungen auf Hydrocellulose und Cellulose führen zur Bildung von Uronsäuren, sowie Aldonsäuren. Als Aldonsäure kommt am häufigsten die Gluconsäure als endständige Carbonsäure-Reste vor (Alfredson, Czerwinski und Samuelson,1961, Alfredson und Samuelson,1974). Die grossen Mengen von Glucuron- und Cellobiuronsäuren zeigen, daß eine ziemlich starke Oxidation am C-6-Atom längs der Celluloseketten erfolgt (Alfredson und Samuelson, 1974).

Becker, Lucke und Hamilton (1965) unterscheiden zwei Oxidationsarten an den Modellsubstanzen für Cellulose während der Chlordioxid-Bleiche: Oxidation am C-1- (Glucon-,Arabinonsäure) und Oxidation an den C-2- und C-3-Atomen, wodurch eine Dicarbonsäure entsteht (Oxalsäure). Whistler, Mittag, Ingle und Ruffini (1966) stellten den durch die Reaktion mit elementarem Chlor hervorgerufenen Abbau der Cellulose fest, wobei es sich in erster Linie um eine Depolymerisierung handelt. Die Depolymerisation der Cellulose mit Chlorgas verläuft bei feuchter Cellulose wesentlich schneller als bei trockener Cellulose. Die Depolymerisation mit Chlor erfolgt dadurch, daß das Chlor mit einem Sauerstoff der glycosidischen Bindung eine koordinative Bindung eingeht, was zu einem Ester der unterchlorigen Säure am nicht reduzierenden Ende der neu gebildeten Kette (C-4) führt. Dieser Ester wird entweder in wäßrigem Medium hydrolysiert unter Bildung einer D-Glucopyranose-Einheit oder es tritt bei Wasserausschluß die Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Bildung einer Keto-D-Glucopyranose-Einheit ein.

Die Oxidation der primären Hydroxylgruppen der Glucose-Einheiten zu Carboxylgruppen erfolgt während der Behandlung mit angesäuerten Chlorit-Lösungen an Amylose (Stewart und Smelstorius, 1968). Diese Reaktion ist auch für die Baumwollcellulose gültig. Dabei werden zwischen 0,2 und 1,0 % der Glucosereste zu den entsprechenden Glucuronsäuren oxidiert (Smelstorius,1972).

Nach Pettersson und Samuelson (1968) und Heikkila und Sjöström

(1975) stellte die Bildung der Gluconsäure-Endgruppen bei der Chlorit-Oxidation von Hydrocellulose bzw. Cellulose die Hauptreaktion dar. Nach den Untersuchungen der ersten Autoren findet eine weitere Oxidation längs der Celluloseketten statt, wodurch Glucuronsäure-Einheiten gebildet werden. Die Verfasser gaben das Verhältnis von Glucuronsäure zu Gluconsäure von 1:25 an; das bedeutet, daß nur ein sehr kleiner Teil der Cellulose-Moleküle Glucuronsäure enthält.

Der Einfluß der oxidativen Wirkungen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Cellulose wurden von Arthur und Hinojosa (1971) diskutiert. Sie fanden eine Abnahme im Molekulargewicht und der Zugfestigkeit.
Über das Verhalten der Polyosen während der $NaClO_2$-Delignifizierung liegt nur eine sehr beschränkte Anzahl von Arbeiten vor. Die Ergebnisse der Untersuchungen von Lindberg und Rosell (1974) deuten darauf hin, daß eine Acetylwanderung und teilweise Deacetylierung bei der Chlorit-Delignifizierung stattfinden.

4.2. Aufschluß mit Peressigsäure

Poljak (1948) suchte eine Methode, die ihm ermöglichen sollte, Lignin-Präparate herzustellen, die der nativen Form näher stehen, als es bei der Behandlung mit starkem Alkali, hohem Druck und hoher Temperatur der Fall ist. Er fand 10 % ige Peressigsäure als geeignetes Reagenz, das das Fichtenholz unter 100°C in einer Stufe innerhalb zwei bis vier Stunden restlos aufschloß. Das Holz nahm dabei 14 % seines Gewichtes an Sauerstoff auf. Eine oxidative Zerstörung von Zuckern hat Poljak nicht festgestellt.

Später verglichen Haas, Scoch und Ströle (1955) den Holzaufschluß mit Peressigsäure bei 90°C mit dem mittels $NaClO_2$ bei 75°C. Bei beiden Delignifizierungen entsteht säurelösliches Lignin in der Holocellulose, das in der Summierung von Holocellulose, Restlignin und Lignin zu Überbilanzen führt. Um die Polysaccharide möglichst vollständig zu gewinnen und das Lignin möglichst vollständig zu entfernen, scheint bei Buchenholzmehl eine Aufschlußzeit von 15 Minuten mit Peressigsäure am

günstigsten zu sein, wobei eine Holocellulose mit dem Restligningehalt von etwa 1 % erhalten wird. Beim Pentosan tritt ein Verlust von rund 4 % ein. Nach den Untersuchungen an Holocellulosen, die nach der Methode von Wise, Murphy u. D'Addieco (1946) mit $NaClO_2$ hergestellt worden waren, kamen die Verfasser zu dem Schluß, daß die Skelettsubstanzen bei Peressigsäure- und Natriumchlorit-Aufschluß praktisch gleiche Zusammensetzung haben.

4.3. Der hydrotrope Aufschluß

Die Nachteile der Sulfat- und Sulfitaufschlüsse (Ablaugeprobleme beim Sulfit-, Geruchbelästigung bei Sulfataufschluß) haben veranlaßt, andere Verfahren zu suchen. Als eine solche Methode wurde das hydrotrope Aufschlußverfahren von seinem Erfinder Mc Kee (1943) beschrieben.

Die Hydrotropie

Das Phänomen der Hydrotropie wurde erst von Neuberg (1916) entdeckt. Die Löslichkeit schwerlöslicher anorganischer und organischer Verbindungen in Wasser wird durch den Zusatz von leichtlöslichen meist organischen Salze ganz erheblich erhöht. Im Zusammenhang des Holzaufschlusses wirkt z.B. eine 30-40 %ige Lösung von Natriumxylolsulfonat als Lösemittel für Lignin. Als Salze, die hydrotrop wirken (hydrotropes Salz), sind die Alkali und Erdalkalisalze der Salicyl- und Thiocyansäure, der Sulfon- und Carbonsäure des Benzols, Toluols, Naphtalins und Cymols, sowie die Salze einiger hydroaromatischen und aliphatischen Säuren. In Abbildung 24 sind die Strukturen einiger hydrotroper Salze aufgezeigt.

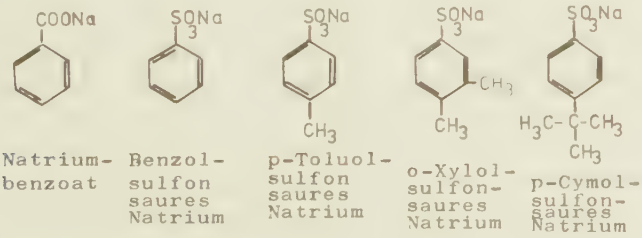


Abbildung 24. Hydrotrope Lösungen ergebende Salze

Sie haben polar hydrophile (SO_3Na- bzw. COONa-Gruppe) und apolar organophile bzw. hydrophobe Teile. Die Wirksamkeit der hydrotropen Salze hängt wesentlich von der Struktur des apolar-organophil-hydrophoben Molekülteils, sowie vom Molekulargewicht ab. Die Art des Kations des hydrophilen Molekülteils soll nach Neuberg praktisch keinen Einfluß auf die Hydrotropie haben.

Das hydrotrope Verhalten der genannten Salze beruht einerseits auf einem Adsorptionseffekt des organischen Molekülteils, durch den das Molekül an die wasserunlöslichen Stoffteilchen gebunden wird; andererseits auf einer Affinität des polaren anorganischen Molekülteils zu den Wasserdipolen hin, so daß die unlöslichen Stoffteilchen zu einer feinen Dispersion zerrissen werden. Setzt man die Konzentration hydrotropen Salzes durch Wasserzusatz herab, so wird das Lösungsgleichgewicht zerstört und es treten Entmischungen oder Ausfällungen der schwerlöslichen Substanz ein.

McKee behandelte nach seinem 1943 verkündeten US-Patent celluloshaltiges Pflanzenmaterial mit einer 30 %igen Lösung von xylolsulfonsaurem Natrium etwa 12 Stunden bei 150°C. Als besondere Vorzüge des Verfahrens berichtet McKee von höheren Ausbeuten als beim Sulfataufschluß, einem hohen Alpha-Cellulosegehalt und einer mehrmaligen Verwendungsmöglichkeit der hydrotropen Lösung.

Jayme und Rosenstock (1958) schlossen entmarkte Bagasse mit 30 %igen Naxonatlösungen (Xylolsulfonsaures Natrium) bei 160°, 170°C bzw. 175°C in 30 bis 120 Minuten auf. Sie konnten durch den Zusatz von NaOH Zellstoffe aus Bagasse erzeugen, deren Festigkeiten denen von Bagasse-Sulfatzellstoff entsprechen.

Schwenzon (1963, 1964, 1965, 1966) ist es gelungen, mittels in Glykol gelösten organischer Säuren (Benzoesäure, Salicylsäure, Acetylsalicylsäure) auf schonende Weise ohne Druck das Lignin zu 90 bis 96 % bei höhen Temperaturen 160, 170 bzw. 195°C aus Hölzern auszulösen. Es soll dabei ein gut aufgeschlossener Zellstoff entstehen, der mittlere Festigkeit hat und gebleicht werden kann. Die besten Resultate hat der Autor mit einer 3%igen Acetylsalicylsäure-Lösung bei 170°C erreicht.

Holz bzw. Pflanzenmaterial wurde außerdem mit Natriumbenzoat (Traynard und Eymery, 1956), angesäuerten Sulfolan-, Tetramethylensulfon- und Xylolsulfonsäure-Lösungen (Springer und Zoch, 1966, 1971) aufgeschlossen.

Procter (1971) gab einen kritischen Überblick über die Literatur bezüglich des hydrotropen Aufschlusses und fand den hydrotropen Aufschluß nur auf Laubhölzer und nicht verholztes Pflanzenmaterial (Bambus und Bagasse) anwendbar. Die Zellstoff-Eigenschaften des hydrotropen Aufschlusses von Laubhölzern sind etwa gleich denen des Sulfitaufschlusses. Sie tendieren zu geringeren Ausbeuten an Zellstoff und weniger Bleiche bei dem angegebenen Ligningehalt. Zum Schluß wies der Verfasser darauf hin, daß dieser Aufschlußprozeß keine wesentlichen Vorteile gegenüber den bestehenden Prozessen bietet und daß bis zu diesem Zeitpunkt keine Einrichtung in der Zellstoffindustrie vorhanden ist.

5. Eigene Untersuchungen

5.1. Schonende Aufschlußversuche des Buchenholzes durch wäßrige Toluolsulfonsäure-Lösungen

Es sollte die Aufschließbarkeit des Buchenholzes mit einem unkonventionellen und zwar einem hydrotropen Mittel unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden. Daraus könnte dann ein Delignifizierungsverfahren im Labormaßstab ausgearbeitet werden, das vermag, das Lignin aus dem Holzgewebe so schonend wie Natriumchlorit- oder ähnliche Methode zu entfernen. Ein solches Verfahren hätte natürlich den Vorteil, daß keine Oxidationsprodukte an Polysacchariden auftreten.

Die Behandlungstemperatur wurde auf 100°C beschränkt, da sich Veränderungen bei den Polysacchariden nach einer Behandlungstemperatur von 100°C bemerkbar machen, z.B. Acetyl-Arabinose-Abspaltungen, zwischen 100-120°C Alpha-Cellulose-Abnahme, ab 150°C deutliche Veränderungen bei Polysacchariden und Lignin (Fengel, 1968, 1969, 1970 b).

Nach einer Reihe von Versuchen bewährte sich die Toluolsulfonsäure (TSS)-Lösungen in Wasser als geeignete Aufschlußlösung. Ausgangsmaterial war extrahiertes Buchenholzmehl, dessen Lignin-

gehalt 22,0 % betrug. Die Versuche wurden im Thermostaten bei 90°C durchgeführt. Nach der Behandlung wurden die Proben kurz abgekühlt und durch Glasfritten abfiltriert. Auswaschen der Proben erfolgte einmal mit 10 % iger TSS, destilliertem Wasser und Propanol, schließlich gründlich mit Wasser. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13. Die Ergebnisse von Aufschlußversuchen des Buchenholzes mit 40 % iger TSS-Lösung bei 90°C

Behandlungsdauer (min)	Ausbeute	R.lig.in Ausb.(%)	Aufgelöstes Lignin (%)	Verluste an Polysacc.(%)
15	70,7	12,3	44,1	19,6
30	60,1	8,5	61,5	26,4
60	55,0	5,6	74,5	28,6
90	53,4	4,8	78,4	29,4
120	52,3	4,7	78,6	30,4

Die Werte beziehen sich außer 4. Spalte auf extrahiert. Holz

Das Kochen mit 40 % iger Toluolsulfonsäure erbrachte in einer Stunde eine Ausbeute von 46,1 % mit einem Restligningehalt von 3,0 %, wobei 86,2 % des gesamten Lignins aufgelöst wurden.

5.2. Erörterung über die Möglichkeiten zum Holzaufschluß mit hydrotropen Mitteln

Es ist möglich, mit Toluolsulfonsäure-Derivaten oder anderen neutralen hydrotropen Aufschlußmitteln bei höheren Temperaturen (oft über 150°C) und bei hohem Druck das Holz aufzuschließen. Da in unserem Fall die Schonung und Isolierung der Bestandteile in ihrem möglichst nativen Zustand die Hauptfrage darstellt, können diese Bedingungen nicht in Frage kommen.

Es wurden Toluolsulfonsäure und ihre Derivate unter den hydrotropen Mitteln deswegen ausgewählt, weil sie wesentlich billiger sind und ähnliche Eigenschaften besitzen wie bisher viel verwendete und empfohlene Xylolsulfonsäure, bzw. ihre Derivate. Wie vorher erwähnt wurde, haben sich die wäßrigen Toluolsulfon-

säure-Lösungen als geeignetes Aufschlußmittel unter ihren Derivaten erwiesen.
Die Ergebnisse wurden in graphischen Darstellungen veranschaulicht (Abbildung 25). Aus den grossen Verlusten an Polysacchariden selbst in 15 Minuten ist zu schließen, daß vermutlich die Polyosen während der Behandlung hydrolysiert werden. Die Verlängerung der Behandlungsdauer ab 90 Minuten mit dem Ziel, mehr Lignin aus dem Holz zu entfernen, scheint nicht angebracht zu sein, wie aus den Aufzeichnungen (Abbildung 25) leicht zu erkennen ist. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 97°C (Kochen) führt dazu, daß der größte Teil des Lignins schneller in Lösung zu bringen ist. Dabei sind die Kohlenhydrat-Verluste so groß, daß man annehmen müßte, daß möglicherweise fast die gesamten Polyosen aus dem Holzverband mitentfernt werden. Tatsächlich würde ein theoretisch ligninfreier Rückstand fast dem Cellulose-Gehalt des Buchenholzes entsprechen, der später vielmals bestimmt wurde.

46,1 % - 3,0 % = 43,1 % (Cellulosegehalt der Buche etwa 45 %)

Die aufgelöste Menge an Polysacchariden stimmt fast genau mit dem Anteil an Polyosen im Holz überein.

100 % - (43,1 + 22,0 (Lignin) + 4,8 (Acetyl) = 30,1 %
(Polyosengehalt des Buchenholzes = etwa 31 %)

Wie auch von Procter (1971) mitgeteilt wurde, scheint ein hydrotroper Aufschluß unter den oben genannten Bedingungen nur mit denen im technischen Bereich (z.B. Sulfitaufschluß) vergleichbar zu sein. Die Aufgabe, mittels der hydrotropen Aufschlußmittel eine Holocellulose mit geringem Restlignin und geringen Verlusten an Polysacchariden herzustellen, konnte somit nicht erfüllt werden. Aus den hier durchgeführten Vorversuchen, bei denen die Temperatur, Zeit und Säurekonzentration variiert wurden, stellte sich heraus, daß eine solche Möglichkeit sehr unwahrscheinlich ist. Daher wurden die Versuche in dieser Richtung eingestellt.

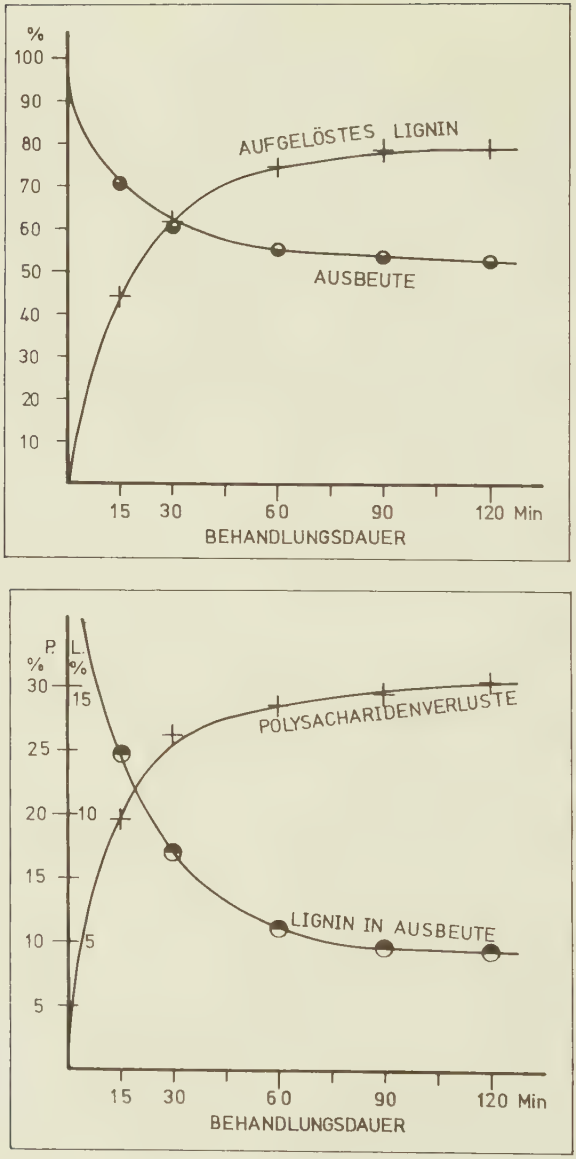


Abbildung 25. Aufschlußversuche des Buchenholzes mit 40 % iger Toluolsulfonsäure

5.3. Festlegung der Behandlungsparameter für die Natriumchlorit-Delignifizierung von Buchenholz

Für die Natriumchlorit-Delignifizierung, die aus Untersuchungen von Jayme (1942) und Wise, Murphy und D'Addieco (1946) stammt, sind die grundlegenden Bedingungen nicht genau festgelegt worden. Die Behandlungsparameter wie z.B. Temperatur, Dauer, Anzahl und Abstand der einzelnen Natriumchlorit-Zugaben sowie der pH-Wert sind erst nach Vorversuchen oder Erfahrungen festzulegen.

Bei der Chlorit-Delignifizierung gelten bezüglich der Holocellulose-Ausbeute und ihres Schonungsgrades im wesentlichen folgende Faktoren als entscheidend:

1- Partikelgröße des Ausgangsmaterials
2- Art und Dauer der Vorextraktion
3- pH-Wert des Reaktionsmediums
4- Reaktionstemperatur
5- Behandlungszeit
6- Konzentration der $NaClO_2$-Lösung, bzw. Aktivchlorgehalt

Vorallem haben die drei letzgenannten Faktoren grossen Einfluß (Wegener, 1975). Ausgehend von den Erfahrungen bei der Delignifizierung von Fichtenholz (Wegener, 1975) wurden Temperatur, Dauer der Behandlung und Aktivchlor-Einsatz als Variable ausgewählt. Die Beschränkung auf diese drei Faktoren erfolgte deswegen, weil sonst mögliche Abhängigkeiten und Vergleiche nicht mehr deutlich und übersichtlich bleiben.

Zugrunde gelegt wurden die Bedingungen für die Standard-Methode von Wise, Murphy und D'Addieco (1946). Bei den Laubhölzern wird dabei einmal weniger $NaClO_2$-Lösung zugegeben, als bei den Nadelhölzern. Es wurde jedoch von der jodometrisch zu bestimmenden Aktivchlor-Menge von 2,37 g pro 1,000 g Fichtenholz (Standard-Methode) ausgegangen, die entsprechend einer Zugabe weniger bei Buchenholz auf 1,896 g erniedrigt wurde.

Die gewählten Bedingungen der Natriumchlorit-Delignifizierung des Buchenholzes sind der Tabelle 14 zu ersehen.

Es wurde bei 4 Temperaturstufen 70°C, 50°C, 30°C, 20°C

gearbeitet. Die Reaktionsdauer betrug je nach der Temperatur 4 Stunden bis 14 Tagen. Aktivchlor-Einsatz wurde bei zwei der 30°C- und 20°C-Delignifizierungen verdoppelt.

Tabelle 14. Bedingungen von Natriumchlorit-Delignifizierung

Nr	Temperatur (°C)	Zeit (h,d)	Aktivchlor (g)
1	70	4 h	1,896
2	70	5 h	1,896
3	50	5 h	1,896
4	50	24 h	1,896
5	30	4 d	3,792
6	30	14 d	1,896
7	30	14 d	3,792
8	20	18h-14 d	3,792

5.3.1. Die Auswahl der modifizierten Delignifizierungen für weitere Untersuchungen

Als Kennzeichen einer schonenden und ausreichenden Delignifizierung werden die folgenden Daten als Kriterien in Betracht gezogen:

- Ausbeute und Restligningehalt der Holocellulose
- Ein möglichst geringer Verlust an Polyosen während der Holocellulose-Herstellung
- Änderung des Polymerisationsgrades der Cellulose während der Delignifizierung
- Die Ausbeute und ein möglichst geringer Abbau der isolierbaren Polyosen

Zur Prüfung der oben erwähnten Kriterien wurden von den verschieden behandelten Proben Holocellulose, Alpha-Cellulose, Polyosen und Restligninanteil (säureunlöslich) bestimmt. Ausgangsmaterial war 4 Stunden mit Äthanol-Benzol-Mischung und anschließend 4 Stunden mit Äthanol erschöpfend extrahiertes Buchenholzmehl, dessen Teilchengrössen zwischen 0,05-0,4 mm lagen. Die gesamten Extraktstoffe machten 1,13 % (0,89+0,24)

bez. auf nicht extrahiertes Holz aus. Der Ligningehalt (Klason) für das untersuchte Buchenholz wurde zu 22,2 % (berechnet auf das extrahierte Holz) bestimmt, wobei die Ligninbestimmungsmethode nach Runkel und Wilke (1951) Anwendung fand. Die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15. Die Ergebnisse der Holzanalyse

Nr	Holo-cellulos. (%)	Alpha-Cellulose (%)	Polyo-sen A (%)	Polyo-sen B (%)	Restlignin (säureunl.) in Holocel. (%)
1	86,7	45,7	23,6	4,1	4,6
2	85,3	45,5	23,5	4,1	4,1
3	94,2	48,7	22,6	4,0	9,4
4	84,8	45,5	22,8	4,1	2,3
5	85,8	45,6	24,0	4,4	3,7
6	82,9	45,4	22,3	3,8	2,6
7	80,4	45,2	22,1	3,9	1,1

In den Tabellen beziehen sich alle Werte, wenn nicht anders vermerkt, auf das extrahierte Buchenholz.

Abbildung 26 verdeutlicht die Verhältnisse zwischen Holocellulose-Ausbeuten (als Maß des Delignifizierungsgrades) und ihrem Restligningehalt sowie der aus ihr isolierbaren Substanzen (Polyosen A, Polyosen B und Alpha-Cellulose).

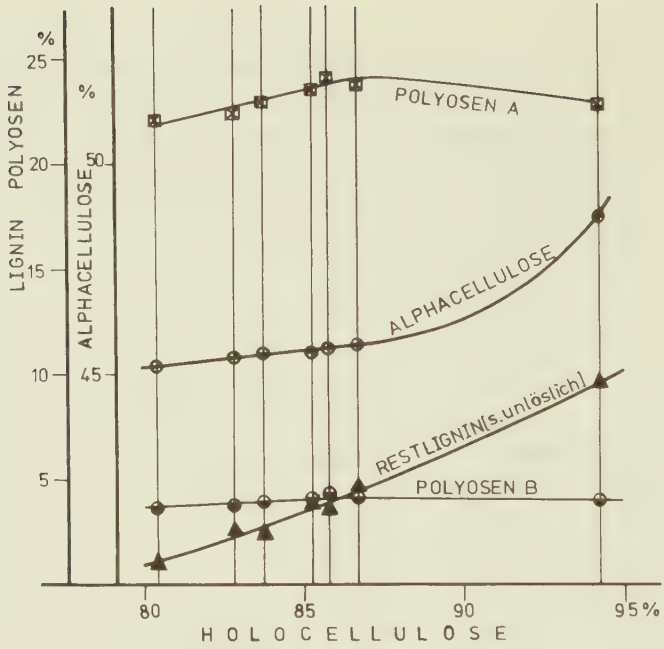


Abbildung 26. Graphische Darstellung der analytischen Werte

Aus der Abbildung 26 ergibt sich, daß mit abnehmendem Holocellulosegehalt sowohl der Restlignin- als auch allerdings nur geringfügig der Alpha-Cellulosegehalt fallen. Der Anteil der Polyosen B bleibt über den gesamten Bereich praktisch konstant. Aus dem Verlauf der Polyosen A-Kurve geht hervor, daß bei weitgehenden Delignifizierungen mit Verlusten an Polyosen zu rechnen ist. Die Abnahme des Anteils an Polyosen A ab ca. 90 % Holocellulose-Ausbeute ist auf die Minderung der Löslichkeit von Polyosen durch hohen Restligningehalt in der Holocellulose zurückzuführen. Die Löslichkeit von Polyosen in 5 % igen KOH-Lösungen geht bei dem nicht delignifizierten Buchenholz bis zu ca. 9,0 % zurück.

5.3.11. Summenbilanzen und die Problematik des säurelöslichen Lignins in Holocellulosen

Um den Schonungs- und Wirkungsgrad einer Delignifizierung

besser zu verstehen, werden öfters Summenbilanzen aufgestellt. Wie aus den Untersuchungen an Fichtenholz bekannt ist (Wegener und Fengel, 1973), lautet die Summenbilanzformel:

Holocellulosewert % - Restlignin in der Holocellulose % (berechnet auf Holz) + Ligningehalt des Holzes % = Summe (theoretisch 100 %)

Zieht man eine solche Bilanz bei den Delignifizierungsversuchen mittels $NaClO_2$-Lösungen, so erhält man besonders bei den Anfangsstufen eine Summe von über 100 %.

Der Überschuß bei den meisten Summenbilanzen fiel schon früher Müller (1946a) auf, der nach den ersten Untersuchungen an Buchenholocellulose den Schluß zog, daß ein erheblicher Teil des Lignins durch geeignete Reaktionsbedingungen in eine Form überführt werden kann, in der es sich zu reduzierenden Körpern hydrolysieren läßt, ohne bei der Verzuckerung eine Humifizierung oder sonstige sekundäre Kondensation zu erfahren. Aufgrund weiterer Versuche von Müller (1946b) ist anzunehmen, daß in den Holocellulosen außer dem theoretischen Polysaccharidan-Anteil ein Ligninanteil und zwar rund 35 % des analytisch bestimmbaren Lignins der Ausgangshölzer erhalten geblieben sei. Bei einer dritten Mitteilung über dasselbe Problem unterwarf Müller (1946c) die Acetyl-Bilanz einer neuen Prüfung, wobei er einen Acetyl-Überschuß feststellte, und dessen Ursprung mit oxidativem Abbau eines Teils des nativen Lignins in Verbindung zu bringen versuchte. Der höchste Acetyl-Überschuß berechnet auf Holz betrug 2,58 %. Der Acetyl-Überschuß von Müller konnte durch eigene Untersuchungen nicht bestätigt werden.

Erst später sprachen Campbell und McDonald (1952 a,b) von säurelöslichem Lignin und modifiziertem Lignin, das bei den Delignifizierungen mit Natriumchlorit in hohen Mengen entstanden sein müßte und dessen höchst Wert bis zu 10 % erreichen kann. Nach Browning und Bublitz (1953) treten säurelösliche Lignine bei allen Delignifizierungsprozessen auf. Sie erreichen besonders hohe Anteile (von durchschnittlich 8 %) bei der Delignifizierung mit angesäuertem Chlorit.

Die parellelen Versuche mit Eucalyptus regnans wurden etwas später von McKenzie, Pherson und Stewart (1955) unternommen, wobei sie auch dasselbe Verfahren von Campbell und McDonald (1952) zur säurelöslichen Ligninbestimmung verwendeten. Die Autoren haben außerdem festgestellt, daß säurelösliches Lignin wirksamer entfernt wird, wenn Chlorit-Holocellulose mit 5 % iger NaOH extrahiert oder mit Methanol unter Druck bei 150°C behandelt wird.

Als Beitrag zu diesem Thema wurde eine Delignifizierungsreihe bei 20°C durchgeführt, bei der Aktivchlor-Einsatz von 3,792 g pro 1,000 g atro Holz konstant gehalten wurde. Daher wurden die Holocellulose-Ausbeuten in verschiedenen Höhen durch Variieren der Behandlungsdauer von 18 Stunden bis 14 Tagen erzielt. Tabelle 16 gibt einen Überblick über die Ergebnisse dieser Delignifizierungsreihe. Die Summenbilanzen hier wurden unter Berücksichtigung des Klasonligninanteils der Holocellulosen ausgerechnet. Aus den Untersuchungen von Dietrichs und Zschirnt (1972) ist zu schließen, daß eine solche Delignifizierung für Buchenholz sehr schonend läuft. Demnach sollte der Abbau von Polysacchariden während der Delignifizierung nur sehr gering sein. Daher konnte eine direkte rechnerische Ermittlung des Restligningehaltes in Holocellulosen nach der folgenden Gleichung erfolgen:

Restlignin berechnet auf Holz % = (Holocellulose-Wert % + Ligningehalt des Holzes %) - 100 %

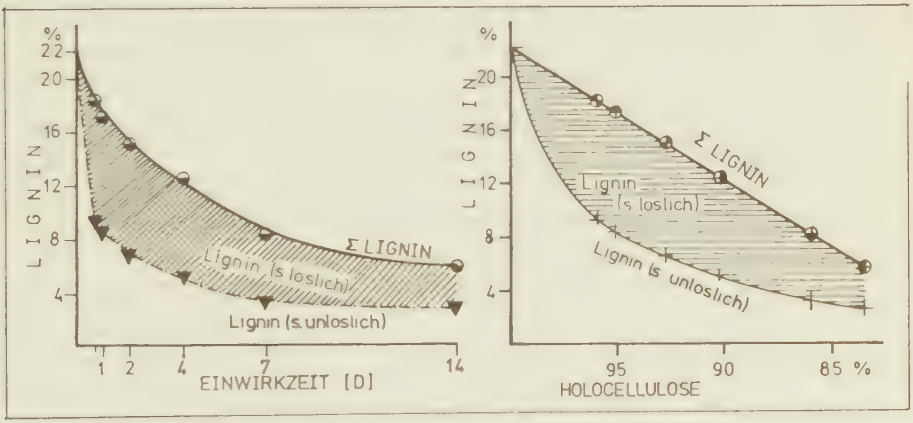
Zieht man aus diesem auf solche Weise ermittelten Restligningehalt den bestimmten Klason-Ligninanteil der Holocellulosen (säureunlösliches Lignin) ab, so wird der säurelösliche Ligningehalt in Holocellulosen erhalten, der auch dem Summenüberschuß entspricht, wie aus dem folgenden Beispiel hervorgeht: (Behandlung Nr. 8.2.)

Restlignin % = 95,1 + 22,2 - 100 = 17,3 %
17,3 % - 8,4 % = 8,9 % Säurelösliches Lignin bzw. Überschuß

Die Abbildungen 27 a,b veranschaulichen die Wechselbeziehungen zwischen dem säurelöslichen Restligningehalt, bzw. auf rechne-

Tabelle 16. Überblick über die Ergebnisse der Delignifizierungsreihe bei 20°C

Nr.	Zeit (h,d)	Holocellulose (%)	Restlignin in Holocell. säureunlöslich (%)	säurelöslich (rechn. Ermitt.) (%)	Summe (%)
8.1.	18 h	96,0	9,3	8,9	108,9
8.2.	24 h	95,1	8,4	8,9	108,9
8.3.	2 d	92,8	6,6	8,4	108,4
8.4.	4 d	90,2	5,1	7,3	107,3
8.5.	7 d	86,0	3,2	5,0	105,0
8.6.	14 d	83,5	2,6	3,1	103,1



(a) (b)

Abbildung 27. Der Verlauf der Ligninauslösung aus dem Holz während der Delignifizierung bei 20°C

rische Weise ermitteltem Gesamtlignin- sowie säurelöslichem Ligninanteil in Holocellulosen und Delignifizierungsgrad bzw. Behandlungsdauer.

Die von Dietrichs und Zschirnt (1972) hergestellte Buchenholo-

cellulose mit einer Ausbeute von 87,2 % enthielt 3,59 % säureunlösliches Lignin. Die spektralphotometrische Bestimmung des gesamten Lignins in dieser Holocellulose ergab einen durchschnittlichen Gehalt von 9,6 % (rund 6,0 % säurelösliches Lignin). Bei den eigenen Untersuchungen in der Abbildung 27b ergaben sich entsprechend einer Holocellulose-Ausbeute von 87,2 % 3,65 % säureunlösliches und 5,75 % säurelösliches, bzw. 9,4 % Gesamtlignin. Diese Werte stimmen gut mit obigen Literatur-Werten überein. Dies deutet auch darauf hin, daß die rechnerischen Bestimmungen der Restligninanteile in Holocellulosen hier nur mit einem geringen Fehler verbunden sind und daher den tatsächlichen Verlauf der Ligninauslösung aus dem Holzverband am besten darstellen. Aus der graphischen Darstellung (Abbildung 27a) des zeitlichen Verlaufs der Ligninauflösung geht hervor, daß die Delignifizierung in den Anfangszeiten rasch erfolgt, sich ab 4 Tagen verlangsamt und eine Verlängerung der Zeit über 14 Tagen hinaus nur unwesentlich mehr Lignin in Lösung bringen würde.

Der Tabelle 17 sind die Summenbilanzen der einzelnen Delignifizierungen zu entnehmen.

Tabelle 17. Summenbilanzen der einzelnen Delignifizierungen

Nr	Delignifizierung T / t / Cl °C /h,d/ g	Summenbilanz (%)
1	70 4h 1,896	104,3
2	70 5h 1,896	103,6 (99,0)
3	50 5h 1,896	107,0
4	50 24h 1,896	103,7 (98,7)
5	30 4d 3,792	104,3 (99,8)
6	30 14d 1,896	102,5
7	30 14d 3,792	101,5 (97,0)

Ein Wert, der dem wirklichen Ligningehalt sehr nahe kommt, wurde erst später durch Summierung der Ligninanteile in den Mutterlaugen der Alkali-Extraktionen, in den Polyosen A und Polyosen B, sowie in den Alpha-Cellulosen ermittelt.

Der Hauptanteil des Restlignins der Holocellulosen ist alkalilöslich und wurde aus den Mutterlaugen isoliert und gravimetrisch bestimmt. Daneben wurden die säureunlöslichen Anteile von Polyosen A, Polyosen B und Alpha-Cellulosen für die Summierung herangezogen. Jedoch der Fehler wegen der nicht Berücksichtigung des säurelöslichen Lignins dieser Substanzen dürfte nicht ausschlaggebend sein.

Die Werte in den Klammern der Tabelle 17 sind auf diese Weise errechnet worden und weisen auf die Verluste an Polysacchariden bei den Delignifizierungen durch Fehlbeträge an 100 % hin.

3.3.1.2. Erste Charakterisierung der Delignifizierungen anhand der Ergebnisse der Holzanalyse (Tabelle 15)

Die Auswertung der bisherigen Ergebnisse aus den modifizierten Delignifizierungen reicht noch nicht aus, für die genaue Beurteilung der optimalen Bedingungen. Aufgrund der Ausbeute und des säureunlöslichen Restligningehaltes der Holocellulosen und Summenbilanzen sollte angenommen werden, daß die Behandlungen Nr. 2, 4 und 5 ungefähr gleichwertig seien. Außer der Behandlung Nr. 3 liefern alle Holocellulosen ziemlich gleiche Alpha-Cellulose-Werte. Der höhere Alpha-Cellulose-Wert der Behandlung Nr. 3 ist daher auf den viel höheren Restligningehalt in dieser Alpha-Cellulose gegenüber den anderen zurückzuführen.

Der Delignifizierungsgrad macht sich am deutlichsten bei den Ermittlungen der Polyosen A - Werte bemerkbar. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Bestimmungsmethoden ist anzunehmen, daß bei den Behandlungen, die unter 23 % Polyosen A ergeben, mit Verlusten an Polyosen gerechnet werden muß.

Die Holocellulosen aus den Behandlungen Nr 2, 4, 5 und 7 wurden für die weiteren Untersuchungen ausgewählt, die noch weitere Informationen zu diesem Thema liefern sollten. Es wurde bei der Auswahl davon ausgegangen, daß die Bilanzen dieser modifizierten Delignifizierungen einander nahe und innerhalb der Fehlergrenze liegen, die für diese Bestimmungen mit $\pm$ 1 % anzunehmen ist, und daß sie aufgrund der Auswertung der anderen Ergebnisse (Alpha-Cellulose- und Polyosen-Werte) ziemlich

gleichwertig erscheinen. Die Behandlung Nr. 7 wurde später deshalb dazu genommen, damit auch die Auswirkungen einer sehr weitgehenden Delignifizierung sichtbar werden. Zieht man andererseits als Kriterium den Klason-Lignin-Gehalt der Holocellulose der Behandlung Nr. 7 in Betracht, so ergibt sich eine Summe von 101,5 %. Danach könnte die Behandlung Nr. 7 für geeignet gehalten werden. Erst später wird der noch weit höhere Restligningehalt der Holocellulose auf andere Weise durch Summierung der Ligninanteile in den Fraktionen der Holocellulose festgestellt.

Für die weiteren Untersuchungen wurde das Arbeitsprogramm netzplanmäßig festgelegt. (Abbildung 28).

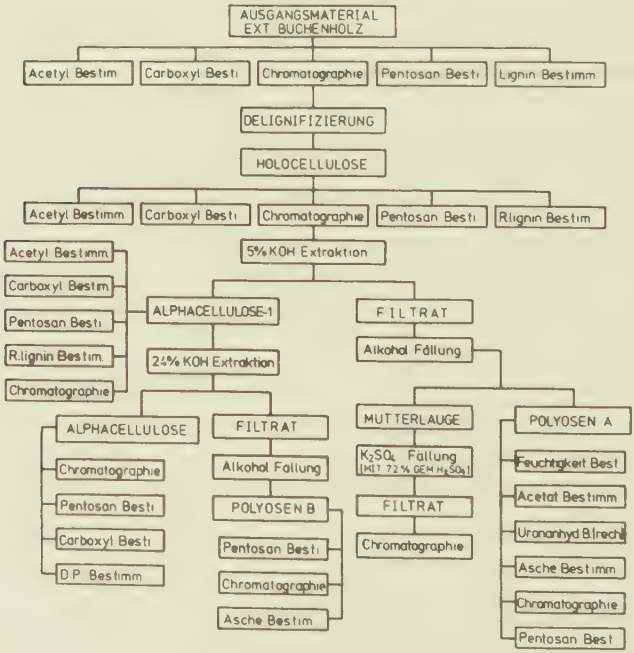


Abbildung 28. Netzplan für das Arbeitsprogram Stufe I

Bei jeder Holocellulose wurden alle diesen Versuche nach dem Netzplan durchgeführt. Es sollte festgestellt werden, ob und inwieweit die Herstellung der Holocellulose unter verschiedenen Bedingungen sich auf die Polysaccharide (Cellulose und Polyosen) auswirkt, bzw. welche Änderungen das Aufschlußreagenz an den Polysacchariden unter verschiedenen Bedingungen hervorruft.
Es wurden zuerst das Buchenholz dann der Reihe nach Holocellulose, Polyosen A, Alpha-Cellulose-1 (Rückstand nach der 5 %igen KOH-Extraktion der Holocellulosen), Polyosen B, Alpha-Cellulose und die Mutterlaugen der Alkali-Extraktionen chromatographisch untersucht. Die Trennung und Bestimmung der einzelnen Zucker erfolgte mittels des Zuckeranalysators.

Um das Verhalten der einzelnen funktionellen Gruppen an Polysacchariden zu verfolgen, wurden Acetyl- und Carboxylbestimmungen durchgeführt.

Die chromatographisch erzielten Daten wurden noch durch die Pentosanbestimmungen unterstützt.

Schließlich wurden an den Alpha-Cellulosen DP-Bestimmungen vorgenommen, um das Ausmaß des Abbaus der Cellulose während der Delignifizierung festzustellen.

5.4. Untersuchungen an den ausgewählten Holocellulosen

5.4.1. Acetylbestimmungen

Die weitgehende Erhaltung der Acetylgruppen wurde entsprechend den Ergebnissen von Marchessault, Settineri und Winter (1967), Dietrichs und Zschirnt (1972) auch durch eigene Untersuchungen nachgewiesen. Die nach teilweise abgeänderter Berl-Methode erbrachten Ergebnisse zeigten jedoch, daß die Acetylgruppen der Polyosen je nach den Delignifizierungen geringe Verluste erleiden. Im Holz wurden Acetylgruppen in einer Höhe von 4,8 % ermittelt. Dieser Wert stimmt mit den von anderen Autoren gut überein. Das Verhalten der Acetylgruppen ist in der folgenden Tabelle 18 besser zu verfolgen.

Es ist also mit 2 bis 10 % der Acetylgruppen als Verluste zu

rechnen. Die Acetylverluste stehen ungefähr in der Parallelität zu den Verlusten an Polysacchariden während der Delignifizierungen.

Tabelle 18. Ergebnisse der Acetylbestimmungen

Nr	Substanz	Acetyl (%)	Differenz (%)	Verluste an Acetyl (%)
-	Buchenholz	4,8	-	-
2	70°C/5 h/1,896	4,7	-0,1	2,1
4	50°C/24h/1,896	4,6	-0,2	4,2
5	30°C/4 d/3,792	4,7	-0,1	2,1
7	30°C/14d/3,792	4,3	-0,5	10,4

Die Acetylgruppen in Holocellulosen werden bei der Alkali-Extraktionen völlig abgespalten und sind dann aus den Mutterlaugen bestimmbar.

5.4.2. Pentosanbestimmungen

Die nach "Zellcheming-Merkblatt IV/35/71" durchgeführten Versuche sollten zu einem weiteren Nachweis für die Verluste an Xylose und Arabinose, also Pentosen dienen. Da die chromatographische quantitative Zuckerbestimmung mit einer ziemlich großen Fehlerbreite behaftet ist, sollte der größte Teil der Polyosen sowohl im Buchenholz auch in Holocellulosen durch Pentosanbestimmung ermittelt werden. Dadurch konnten die Verluste an Pentosanen noch deutlicher nachgewiesen werden, wie der Tabelle 19 zu entnehmen ist.

Tabelle 19. Pentosanbestimmung in Buchenholz sowie Holocellulosen

Nr	Substanz	Pentosan (%)	Differenz (%)	Verlust an Pent.(%)
-	Buchenholz	20,6	-	-
2	70°C/5 h/1,896	20,3	-0,3	1,5
4	50°C/24h/1,896	19,7	-0,9	4,4
5	30°C/4 d/3,792	20,4	-0,2	1,0
7	30°C/14d/3,792	18,8	-1,8	8,7

Die Verluste bei den Behandlungen Nr. 2 und 5 sind offenbar so geringfügig, daß sie in den Fehlergrenzen von ± 0,5 für die Bestimmungsmethode bleiben. Aus späteren Untersuchungen an den Aufschlußlösungen der Delignifizierung Nr. 5 stellte sich heraus, daß dieser Wert noch etwas grösser sein dürfte, als er sich hier in der Tabelle 19 als Differenz ergibt (s. Tabelle 42; Arabinose = 0,22 %, Xylose = 0,36 % berechnet auf Holz).

Nach Jayme und Büttel (1968) können nur bei der Einhaltung von genau definierten Bedingungen reproduzierbare Pentosan-Werte erhalten werden. Bei parallelen Versuchen an derselben Substanz (an derselben Holocellulose) waren höchstens ± 0,5 % Abweichungen in den Ergebnissen festzustellen. Die Nachprüfung der Destillationsausbeute von 0,878 erfolgte mit Xylose, wobei der vorgenannte Wert bestätigt werden konnte. Zwei Fehlerquellen sind jedoch bei diesen Bestimmungen ins Auge zu fassen:

1) Uronsäuren liefern in beträchtlicher Menge Furfurol-Derivate, die nach Bethge (1964) einen Betrag bis 28,8 % bei Galacturonolacton erreichen können. Die Uronidkorrektur des Pentosans erfolgte in der Arbeit von Jayme und Hahn (1960) in der Weise, daß 35 % der theoretischen aus dem vorhandenen Poluronid berechneten Menge Furfurol vom Gesamtfurfurol abgezogen werden.
2) Die Hexosen werden in sehr unwesentlichem Maß in Hydoxymethylfurfurol umgewandelt. Der Fehler, der aus dem Nichtberücksichtigen dieser Umwandlungsprodukte ergibt, dürfte etwa 0,2 % ausmachen (Bethge, 1964).

Es wurde später festgestellt, daß der Carboxyl-Gehalt der Holocellulosen bei den modifizierten Delignifizierungen annähernd gleich liegt. Deshalb dürfte die Vernachlässigung auf oben erwähnte Fehlerquellen bei den vergleichenden Auswertungen der Ergebnisse keine grosse Rolle spielen. Daher erfolgte eine Korrektur der Substanzen besonders auf Uronsäuren nicht.

5.4.3. Carboxylbestimmungen

Bekanntlich werden durch die oxidative Wirkung der Chlorit-Lösung im allgemeinen aus Aldehyd-End- und Hydroxylgruppen von

Polysacchariden Carbonyl- bzw. Carboxylgruppen gebildet. Das Entstehen von Uron- und Aldonsäuren (u.a. Glucuron- und Gluconsäure) ist bei den Behandlungen mit Chlorit-Lösungen öfters in der Literatur nachgewiesen worden (Whistler, Mittag, Ingle u. Ruffini, 1966, Stewart u. Smelstorius, 1968, Miyazaki, Smelstorius, Harwwod u. Stewart, 1971, Alfredson u. Samuelson, 1974). Untersuchungen von Miyazaki, Smelstorius, Harwood u. Stewart (1971) zeigen, daß eine geringfügige Oxidation von Pentose-Einheiten zu Uronsäuren innerhalb saurer Polyosen (i.e. 4-O-Methylglucuronoxylan) während der Chlorit-Holocellulose-Behandlung des Akazienholzes (Acacia perninervis) vorkommt. Von diesen Autoren wird die Anwesenheit von Glucuronsäure in den isolierten nicht cellulosischen Polysacchariden auf die mögliche Umwandlung mancher Zuckereinheiten aus Cellulose und Glucomannan zurückgeführt. Nach Alfredson u. Samuelson (1974) sollen die oxidativen Reaktionen der Cellulose denen von Xylan analog sein. Diese Reaktionen bringen eine Oxidation einer sekundären Hydroxylgruppe zu Ketogruppe mit sich, die in saurem Medium abgebaut wird.

Die Glucuron-, 4-O-Methylglucuron- und Galacturonsäure (vielleicht auch Mannuronsäure) bilden hauptsächlich den Polyuronid-Gehalt der Laubhölzer. Nach Jayme und Hahn (1960) betragen die Uronanhydride im Buchenholz 4,8 % des Holzes, die aus Glucuronsäure (1,5 %), 4-O-Methylglucuronsäure (2,3%) und Galacturonsäure (1,0 %) zusammengesetzt sind. Während Glucuron- und 4-O-Methylglucuronsäure gegen die Bedingungen der $NaClO_2$-Delignifizierung recht beständig sind, werden in Buche, Pappel, Fichte und Robinie vorhandene Galacturonsäure bei der Herstellung der Holocellulose vollständig entfernt und sind in den Aufschlußlösungen nachweisbar (Jayme und Hahn, 1960).

Zusammenfassend kann man aus den Angaben in der Literatur folgendes feststellen:

1) Durch Oxidation entstehen Glucon- und neue Glucuronsäure-Einheiten.
2) Je nach schonenden oder weitgehenden Delignifizierungen treten entsprechende Verluste an anderen Uronanhydriden (4-O-Methyl glucuronsäure und Glucuronsäure) ein (Jayme und Hahn, 1960,

Miyazaki, Smelstorius, Harwood und Stewart, 1971).

Uns interessierte hier vorallem, ob und inwiefern verschieden durchgeführte $NaClO_2$-Delignifizierungen in diesen Richtungen wirkten. Hierzu wurden in den Holocellulosen der Gehalt an Carboxylgruppen bestimmt, die für die weiteren Vergleiche auch als Glucuronsäure berechnet wurden.

Für die Bestimmung der Carboxylgruppen wurde die Tappi T-237-Methode mit 0,2 mM Methylenblau-Lösung nach Davidson (1948) verwendet. Wie beschrieben ist, soll sich die Methode für die Ermittlung der Carboxylgruppen aufgrund der Tonenaustausch-Kapazität gebleichter oder gereinigter Cellulosen von jedem Ausgangsmaterial eignen. Jedoch wurde die Methode versuchsweise auch auf das extrahierte Buchenholz angewendet. Ein Wert von 1,7 % berechnet als Glucuronsäure wurde bei den Bestimmungen am Holz gefunden. Dieser Wert liegt im Vergleich zu den Angaben von Jayme und Hahn (1960) viel weit unten. Diese Autoren bestimmten den gesamten Polyuronid-Gehalt der Buche sowohl papierchromatographisch als auch nach der Decarboxylierungsmethode zu 4,8 %. Andererseits erbrachte die Methode nach Wilson (1966) einen noch niedrigeren Wert von 1,3 % für Buchenholz. Wahrscheinlich ist die Anwesenheit des gesamten Lignins im Holz für die Unzugänglichkeit der COOH-Gruppen bei diesen Bestimmungen verantwortlich. Es ist außerdem bekannt, daß die hier verwendete Methylenblau-Methode nach Davidson (1948) etwas zu hohe Werte liefert (Jayme und Neuschäffer, 1955, Wilson u. Mandel,1961). Die in der Tabelle 20 zusammengefaßten Ergebnisse der eigenen Versuche liegen dementsprechend viel höher als in der Literatur angegeben wird.

Tabelle 20. Carboxyl-Bestimmungen in Holocellulosen

Nr	Holocellulose t / T / Cl °C/h,d/ g	Carboxyl (mM) in 100 g Holo	Holz	Umgerechnet als Glucuronsäure bez.auf Holz (%)
2	70/5 h/1,896	47,4	40,2	7,8
4	50/24h/1,896	45,3	37,8	7,4
5	30/4 d/3,792	47,9	40,9	8,0
7	30/14d/3,792	46,9	37,5	7,3

Wenn man von der weitgehenden Erhaltung der Glucuron- und 4-O-Methylglucuronsäure während der Delignifizierung ausgeht und den Uronsäuregehalt der Buchenholocellulose etwa 4 % abschätzt (2,8 % 4-O-Me-Glucuronsäure nach eigenen Untersuchungen), müßten aufgrund der Werte in der Tabelle 20 ungefähr 3-4 % des Holzes eigentlich in Oxidationsprodukte umgewandelt worden sein. Aus den späteren Untersuchungen an Polyosen A und Alpha-Cellulose-l läßt sich schließen, daß bei diesem Unterschied im wesentlichen die methodischen Fehler in Frage kommen müssen, die wahrscheinlich durch Reagieren des Methylenblau-Reagens mit den bei der Delignifizierung aktivierten Gruppen zustandekommen. Auf die Verfälschung der Werte sollte hier nicht allzu großer Wert gelegt werden, da es sich vorallem um den Vergleich der Werte untereinander handelt, und die methodischen Fehler bei jeder Probe im etwa gleichen Maße vorkommen müßten.

Aus der Tabelle 20 geht hervor, daß eine etwa gleich starke oxidierende Wirkung bei den Delignifizierungen festzustellen ist. Nach diesen Ergebnissen ist es offenbar unvermeidlich, den oxidativen Effekt des $NaClO_2$ auf Polysaccharide zu umgehen. Die geringe Abnahme an Carboxylgruppen (Tab.20, Spalte 4) bei den Holocellulosen Nr. 4 und 7 könnte bedingt sein, einmal durch geringe Verluste an Polyosen (4-O-Methylglucuronoxylan) bei den Delignifizierungen zum anderen durch oxidativen Abbau der ursprünglich vorhandenen Glucuronsäure und Galacturonsäure.

5.4.4. Chromatographische Untersuchungen an Buchenholz und den Holocellulosen

Um das Verhalten der einzelnen Zucker und deren Verluste während der modifizierten Delignifizierungen festzustellen, wurden das extrahierte Holz und die Holocellulosen chromatographisch untersucht. Anwendung fanden die Methode nach Jayme und Knolle (1960) mit eisgekühlter 72 % iger Schwefelsäure für die Hydrolyse der Polyosen und eine modifizierte eigene Methode mit eiskalter 77 % iger Schwefelsäure für die Hydrolyse der Cellulose. Da nach der Standard-Methode der Cellulose-Anteil sowohl des Buchenholzes als auch der Buchenholocellulosen nicht

ganz bis zur Glucose hydrolysiert werden können, und ein Teil davon als Oligosaccharide unerfaßt bleibt, war es notwendig, die Hydrolyse-Methode abzuändern. Daher ist es durch eine variierte Methode mit 77 %iger H_2SO_4 gelungen, den Cellulose-Anteil vollständig bis zur Glucose abzubauen und so ganz zu erfassen. Dabei treten geringe Verluste an Polyosen ein. Um diese zu vermeiden, wurden die Zuckerzusammensetzung der Polyosen nach der oben erwähnten Standard-Hydrolyse-Methode bestimmt, wobei sich ein Teil der Cellulose nur bis zu Oligosacchariden hydrolysieren läßt und dann nicht zu erfassen ist. Eine gesonderte Ermittlung des Cellulosegehaltes als Glucose erfolgte zusätzlich durch abgeänderte Hydrolyse-Methode.

Die säureunlöslichen Anteile der hydrolysierten Substanzen sind in der Tabelle 21 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die Restlignin-Werte nach der Bestimmungsmethode von Runkel und Wilke (1951) angegeben.

Tabelle 21. Säureunlösliche Anteile in Buchenholz und Holocellulosen (Werte beziehen sich auf das Holz)

Substanz	Säureunlös. lignin nach Runkel (%)	Säureunlösliche Anteile aus Hydrolysen 72%-H_2SO_4 (%)	77%-H_2SO_4 (%)
Buchenholz	22,2	23,5	24,5
70°C/5 h/1,896	3,9	5,6	5,3
50°C/24h/1,896	2,3	2,9	4,3
30°C/4 d/3,792	3,7	3,5	5,1
30°C/14d/3,792	1,1	2,0	3,9

Die säureunlöslichen Anteile liegen nach den Hydrolyse-Methoden für Buchenholz um 1-2 % höher, als anderweitig bestimmte Ligninwerte nach der Runkel-Methode. Wahrscheinlich treten in kleinen Mengen Kondensationsprodukte oder Huminsubstanzen mit Polyosen ein, wie auch schon aus Untersuchungen von Stumpf und Freudenberg (1951) bekannt ist. Bei den Holocellulosen wurde dagegen den Unterschieden nicht viel Aufmerksamkeit geschenkt, da hier die Klason-Ligninwerte (bestimmt nach Runkel) sowieso

wegen der säurelöslichen Ligninanteile zu niedrig ausfallen.

Für die Trennung und Bestimmung der Kohlenhydrate stehen mehrere Methoden zur Verfügung (u.a. Papier-, Dünnschicht-, Gas- und Säulenchromatographie). Voelter, Bauer und Hofmann (1974) stellten fest, daß komplexe Zuckergemische am effektivsten als Kohlenhydratboratkomplexe über Ionenaustauschersäulen getrennt werden. Diese Isolierungstechnik mit Ionenaustauscherharzen wurde weiter verbessert und zur routinemäßigen Kohlenhydrate-Analyse mit Hilfe abgeänderten Zuckeranalysators verwendet (Simatupang, Sinner und Dietrichs, 1974, Sinner, Simatupang und Dietrichs, 1975, Simatupang, Hofmann und Augustin, 1976).

Die Trennung und photometrische Messungen bei den eigenen Substanzen wurden mit einem Zuckeranalysator von Biotronik ZA-5100, bzw. Photometer RT 6020 durchgeführt. Die Abbildungen 29, 30, 31 zeigen Beispiele für diese Chromatogrammen. Das Vorkommen der Oligosaccharide bei der Hydrolyse-Methode mit 72 % iger Schwefelsäure wird in Abbildung 32 veranschaulicht.

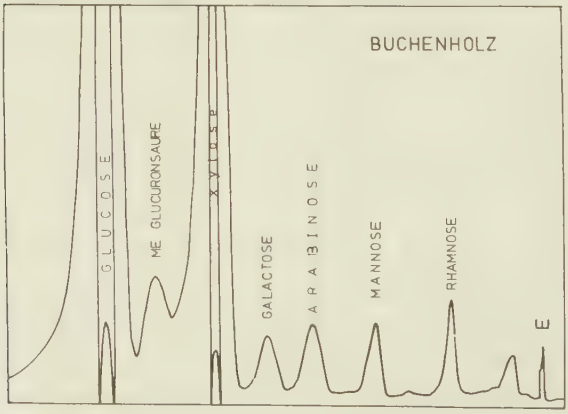


Abbildung 29. Chromatogramm für das extrahierte Buchenholz (77 % ige Schwefelsäure-Hydrolyse)

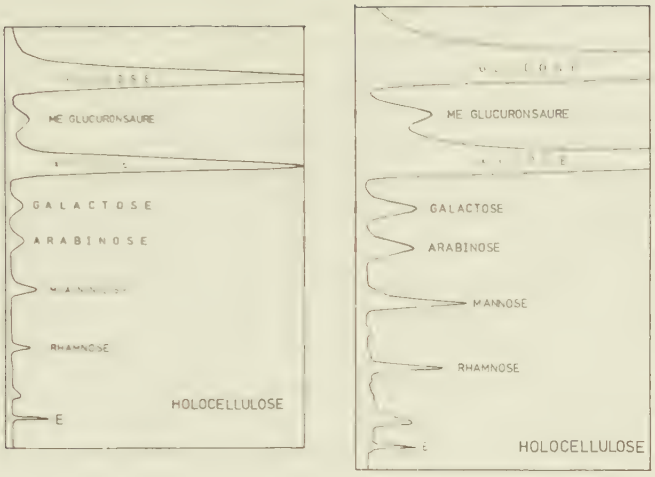


Abbildung 30 und 31. Chromatogramme für die Holocellulosen 70°C/5 h/1,896 (rechts), 30°C/14d/3,79? (links)

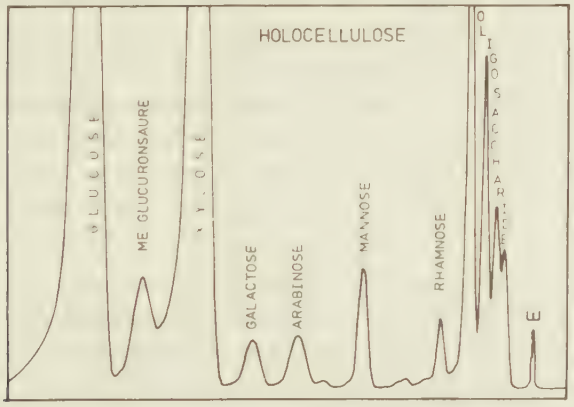


Abbildung 32. Chromatogramm der Holocellulose 50°/24d/1,896 (72 % ige Schwefelsäure-Hydrolyse)

Die Ergebnisse der einzelnen Zuckerbestimmungen in Buchenholz und Holocellulosen stellt die Tabelle 22 (Seite 69) dar. Da sich die hier angeführten Werte einmal auf extrahiertes Holz beziehen, ist es möglich das Verhalten der einzelnen Zucker während der Delignifizierungen miteinander zu vergleichen. Wie auch aus den Summenbilanzen zu entnehmen war (s. Tabelle 17), treten bei den modifizierten Delignifizierungen keine stark unterschiedlichen Verluste ein. Den Hauptanteil der Polyosen des Buchenholzes bildet das 4-O-Methylglucuronoxylan. Die anderen Bestandteile Arabino-Galactan (mit Rhamnose) und Glucomannan machen zusammen ca. 5 % des Holzes aus. Wahrscheinlich treten bei Mannose (aus Glucomannan) nur sehr geringe Verluste ein, die unter verschiedenen Delignifizierungsparametern kaum voneinander abweichen. Wenn man bedenkt, wie schwierig das Glucomannan zu isolieren ist (Kapitel 3.2.2), so könnte man sich vorstellen, daß das Glucomannan im Holz einen resistenten Teil der Polyosen gegen chemische Behandlungen darstellt.

Aus der Tabelle 22 geht hervor, daß bei den verschiedenen Behandlungsparametern die Verluste an Arabinose und Galactose etwa gleich groß sind, so daß sich hieraus keine Aussagen über einen etwaigen Schonungsgrad ergeben. Die Prüfung der 4-O-Methylglucuronsäure-Werte führt zu der Annahme, daß auch diese Substanz gegenüber den hier ausgewählten Parametern wesentlich resistent ist. Dagegen macht sich die unterschiedliche Delignifizierung bei der Xylose bemerkbar, die entsprechend den modifizierten Behandlungen mehr oder weniger in Lösung geht.

Das Verhältnis von Xylose- zu 4-O-Methylglucuronsäure-Resten wird in der Literatur für die meisten Laubholzarten als 10:1 angegeben (Timell, 1964, Aspinal, Hirst und Mohamed, 1954). Diese Mol-Verhältnis läßt sich im Holz bestätigen. Auch unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß die Bestimmungsmethoden mehr oder weniger mit unumgänglichen Fehlern verbunden sind, könnte angenommen werden, daß möglicherweise Xylanketten während der Delignifizierungen von Anfang- und Endstellen

Tabelle 22. Ergebnisse der einzelnen Zuckerbestimmungen in Buchenholz und Holocellulosen

Zucker	Holz	HOLOCELLULOSEN t: °C / T: h,d / Cl: g							
	( )	70/5h/1,896 (%)	(%)*	50/24h/1,896 (%)	(%)*	30/4d/3,792 (%)	(%)*	30/14d/3,792 (%)	(%)*
Rha	0,5	0,5	0,59	0,5	0,60	0,5	0,58	0,4	0,50
Man	1,0	1,1	1,29	1,1	1,31	1,0	1,17	1,0	1,24
Ara	0,9	0,6	0,70	0,5	0,59	0,6	0,70	0,6	0,75
Gal	1,5	1,1	1,28	1,0	1,20	1,1	1,28	1,2	1,50
Xyl	19,2	19,0	22,3	18,4	21,9	18,9	22,0	17,8	22,1
M-GluU	2,8	2,9	3,4	2,8	3,3	2,8	3,3	2,7	3,4
Glu	45,0	43,5	51,0	43,3	51,7	43,5	50,7	43,1	53,6
Lignin** Restlig.	22,2	7,3	8,5	6,1	7,3	7,0	8,2	4,5	5,6
Asche	0,4	0,6	0,7	x	x	x		x	x
Acetyl	4,8	4,7	5,51	4,6	5,49	4,7	5,48	4,3	5,35
Summe	97,9		95,3		93,4		93,4		94,0

Rha: Rhamnose, Man: Mannose, Ara: Arabinose, Gal: Galactose, Xyl: Xylose, M-GluU: 4-O-Methylglucuronsäure, Glu: Glucose

* Werte beziehen sich auf Holocellulosen

**Restlignin wurde berechnet unter Berücksichtigung späterer Ermittlungen

x Nicht bestimmt

her abgebaut werden. Somit ändern sich die Mol-Verhältnisse in der überwiegenden Richtung für 4-O-Methylglucuronsäure-Reste (9,5-9,8) in Holocellulosen.

Die Verluste an Xylanen und Arabanen, also Pentosanen sind schon anhand der Pentosanbestimmungen deutlich nachgewiesen worden (s. Tabell 19).

In der Tabelle 22 ergibt sich eine Summe von 97,9 % für das Buchenholz. Für kleinen Fehlbetrag von 2,1 % kommen wahrscheinlich Galacturon- und Glucuronsäuren in Frage, die von

Jayme und Hahn (1960) zu 1,0, bzw. 1,5 insgesamt 2,5 % bestimmt wurden. Aufgrund der Feststellungen beider Autoren wurde angenommen, daß Galacturonsäure auch bei den eigenen Delignifizierungen unvermeidlich in Lösung geht. Immerhin wurden die Spuren von Galacturonsäure in Mutterlaugen nach Alkali-Extraktion der Holocellulose und in Polyosen A gefunden.
Die Abnahme des Cellulosegehaltes in Holocellulosen ist bedingt durch die Oxidation eines Teil der Cellulose zu Gluconbzw. Glucuronsäure. Die späteren Untersuchungen deuteten darauf hin, daß etwa 1 % der Cellulose fast unabhängig von den Delignifizierungsbedingungen zu Glucuron- bzw. Gluconsäure oxidiert wird. Demnach müßten nach der Tabelle 22 die Verluste an Cellulose in der Größenordnung von 0,5 bis 0,9 % liegen.

5.4.3. Alkali-Extraktionen der Holocellulosen und Isolierung von Polyosen A, Alpha-Cellulose-1, Polyosen B, Alpha-Cellulose

Zur Gewinnung weiterer Informationen über die modifizierten Delignifizierungen wurden die Holocellulosen durch Alkali-Behandlungen in Polyosen und Alpha-Cellulosen nach Wise, Murphy und D'Addieco (1946) aufgetrennt. Der Rückstand nach der ersten 5 %igen KOH-Behandlung wurde als Alpha-Cellulose-1 bezeichnet, da ihre Struktur und Zusammensetzung der Alpha-Cellulose näher war, als Holocellulose.

Zusätzlich zu den gravimetrischen Ergebnissen, die am Anfang dargestellt und diskutiert wurden, sollten diese Fraktionen noch daraufhin untersucht werden, ob und inwieweit sich die unter verschiedenen Bedingungen hergestellten Holocellulosen bei Behandlungen mit Alkali unterschiedlich verhalten. Als erstes interessierten für die einzelnen Holocellulosen Änderungen in der Verteilung der einzelnen Zucker in den Fraktionen. Zum zweiten sollten die Zuckerzusammensetzung der Holocellulosen durch Summierung der Zuckermengen der Fraktionen bestätigt werden (Holocellulose = Polyosen A + Alpha-Cellulose-1; Alpha-Cellulose-1 = Polyosen B + Alpha-Cellulose).

Der Hauptvorteil der stufenweisen Untersuchungen bestand darin, daß eventuelle chemische Reaktionen zwischen den Alkali-Lösungen und den organischen Substanzen auf dem Wege von Holocellulose bis Alpha-Cellulose für Buche besser geklärt und verstanden werden. Die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmungen sind hier in Werten bez. auf Holocellulosen wiedergegeben (Tabelle 23,24).

Tabelle 23, 24 Ergebnisse der Holocellulosen-Analyse

Holocellulose t / T / Cl °C/h,d/ g	Acetyl (%)	Polyos.A (%)	Alpha-1 (%)	Summe (%)	Defizit (%)
70/5 h/1,896	5,5	27,5	58,2	91,2	8,8
50/24h/1,896	5,5	27,2	59,4	92,1	7,9
30/4 d/3,792	5,5	28,0	58,3	91,8	8,2
30/14d/3,792	5,3	27,5	61,2	94,0	6,0

Holocellulose t / T / Cl °C/h,d/ g	Alpha-Cel-1 (%)	Polyos.B (%)	Alpha-Cel (%)	Defizit von Alpha-1 (%)
70/5h /1,896	58,2	4,8	53,3	0,1
50/24h/1,896	59,4	4,9	54,3	0,2
30/4 d/3,792	58,3	5,1	53,1	0,1
30/14d/3,792	61,2	4,9	56,2	0,1

Das Defizit-Problem, das nach den Alkali-Extraktionen auftaucht, wurde als eine weitere Aufgabe der Arbeit angesehen. Das Defizit ist besonders nach der ersten Auftrennung der Holocellulosen also nach der 5 %igen KOH-Extraktion erheblich. Dagegen scheinen die nicht erfaßbaren Anteile nach der zweiten Stufe (nach 24 %iger KOH-Extraktion) unwesentlich zu sein.

5.4.5.1. Untersuchungen an Mutterlaugen

5.4.5.1.1. Isolierung der in den Mutterlaugen löslichen Substanzen

Bei dem Defizit müßte es sich um diejenigen organischen Substanzen handeln, die in den Mutterlaugen nach der Fällung von Polyosen löslich bleiben. Nach der Extraktion wird die Kalilauge mit einem Überschuß von Essigsäure angesäuert und das dabei entstehende Kaliumacetat ist ebenso in alkoholischem Medium löslich. Bei der Trennung der organischen Substanzen aus Mutterlaugen wurden 2 Wege eingeschlagen. Das Prinzip bei beiden beruht auf Entfernung der gebildeten Salze (CH_3COOK):

1) Dialyse

2) Ausfällung von gebildeten Salzen durch Bildung von K_2SO_4 mit Schwefelsäurezusatz aus dem alkoholischen Medium (eigene Methode)

Bei der Extraktion von Polyosen mit Laugen werden die Acetylgruppen abgespalten, so daß in isolierten Polyosen keine enthalten sind (Waldman, Prey und Krzandalsky, 1954). Diese Tatsache wurde auch durch eigene Untersuchungen nachgewiesen. Die Acetylgruppen wurden dann nach einer eigenen Methode in K-Acetat-Form umgewandelt und so isoliert. Der auf solche Weise bestimmte Acetyl-Gehalt liegt um 4,7 % bezogen auf Holocellulose. Diser Wert nähert sich dem vorher bestimmten Acetylanteil in Holocellulose (ca.5,4 %). Für den kleinen Unterschied müßten einmal die methodischen Fehlerquellen berücksichtigt werden. z.B. in Acetyl-freien Alpha-Cellulose-l lassen sich ca 0,2 % Acetylgruppen ermitteln. Andererseits Wegener (1975) hat festgestellt, daß geringe Mengen Chlor unabhängig von Delignifizierungsbedingungen in Fichtenholocellulosen zurückbleibt. Nimmt man entsprechendes für Buchenholocellulosen an, so kann vermutet werden, daß bei der Acetylbestimmung in Holocellulosen durch die starke Phosphorsäure dieses Chlor abgespalten werden kann, was durch Bildung von HCl zu höheren Ergebnissen führt.

Durch die Anwendung der Dialyse wurden die in alkoholischen Mutterlaugen der 5 % igen KOH-Extraktion löslichen organischen Substanzen (außer Acetylgruppen) in Höhe von 5 % bezogen auf die Holocellulose (70°C/5h/1,896) bestimmt. Diese Menge deckt nicht einmal das Defizit von 8,8 %. Außerdem bleibt die Frage offen, wie groß die Verluste an organischen Substanzen bei einer solchen Dialyse sind. Bei unserer Methode werden das gebildete Salz (CH_3COOK) zuerst als K_2SO_4-Niederschlag abgetrennt, wonach die alkoholische Mutterlauge noch hauptsächlich die löslichen Substanzen aus Holocellulosen und die Essigsäure enthält. Die Entfernung von Alkohol und Essigsäure erfolgt durch Eindampfen im Vakuum, so daß Verluste an organischen Substanzen ausgeschlossen sind, es sei denn, es handelt sich um flüchtige Anteile wie z.B. durch mögliche Abspaltung von Methoxylgruppen entstehender Methylalkohol.

Nach der Hydrolyse der isolierten Substanzen wurden folgende Werte ermittelt (Tabelle 25). Die Werte beziehen sich auf die jeweiligen Holocellulosen.

Tabelle 25. Aus den Mutterlaugen der 5 % iger KOH-Extraktion gewonnene Substanzen

Nr	Holocellulose t / T / Cl °C/h,d/ g	Hydrolyse mit 72 %iger H_2SO_4 Säurelöslich (%)	Säureunlöslich (%)	Gesamt (%)
2	70/5 h/1,896	2,1	5,4	7,5
4	50/24h/1,896	1,9	4,8	6,7
5	30/4 d/3,792	2,2	4,8	7,0
7	30/14d/3,792	2,0	3,1	5,1

Vergleicht man die Tabelle 25 mit der Tabelle 23, so schwanken die nicht erfaßten Anteile zwischen 0,9 - 1,3 % (auf Holocellulose). Zur Klärung der Frage, ob bei der Neutralisation des Hydrolysats mit Ionenaustauscher manche Substanzen insbesondere die eventuell entstandene Salze von Uronsäuren am Austauscher zurückgehalten werden könnten, wurden mehrere

Versuche zur Neutralisation der Hydrolysate mit Ionenaustauscher unternommen. Es ergab sich dabei, daß die Verluste, die dadurch zustandekommen, sehr geringfügig sind und folglich nur Spuren von Zuckern und Uronsäuren von Austauscher eluiert werden konnten. Auf eine andere Ursache für die Verluste bei der Alkali-Extraktion wurde von Wacek und Aas (1956) hingewiesen. Der Methoxylanteil des mit 5 % iger Natronlauge aus dem Buchenholz gelösten 4-O-Methylglucuronoxylans und Lignins beträgt nach den Angaben dieser Autoren 1,15 %. Dieser Methoxylverlust ist beim Buchenholz teilweise durch einen abgespaltenen Methylalkohol erklärt. Möglicherweise treten solche Verluste an Methoxyl auch bei der Kalilaugebehandlung der Holocellulosen ein, die in Form von Methylalkohol nach der eigenen Isolierungsmethode nicht erfaßt werden können.

Nach der Hydrolyse der aus den Mutterlaugen gewonnenen Substanzen entfällt der größte Anteil auf den nicht hydrolysierbaren Rückstand, der sehr wahrscheinlich aus dem Restlignin der Holocellulosen abstammt (3,1-5,4 % der Holocellulosen). Das Hydrolysat wurde darauf sowohl chromatographisch (Dünnschicht- und Ionenaustauschchromatographie) als auch spektralphotometrisch untersucht.

5.4.5.1.2. Bestimmungen der einzelnen Zucker aus Mutterlaugen

Abbildung 33 zeigt ein solches Chromatogramm von Zuckern aus der Mutterlauge der Holocellulose (30°C/4d/3,792). Eine halb quantitative Bestimmung mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie wurde hier für die Analyse der Glucuron- und Galacturonsäure hinzugefügt. Die Werte der einzelnen Zucker wurden in der Tabelle 26 zusammengefaßt.

Aus der Tabelle 26 ergibt sich ein maximaler Wert für die Summe aller Zucker von ca. 0,05 % bez. auf Holocellulose (30°C/4d/3,792). D.h. es sind in den Mutterlaugen nach der ersten Stufe der Alkali-Behandlung nur Spuren von Zuckern vorhanden, die also nur einen sehr kleinen Teil der säurelöslichen Substanzen darstellen (ca. 2 % der säurelöslichen Substanzen).

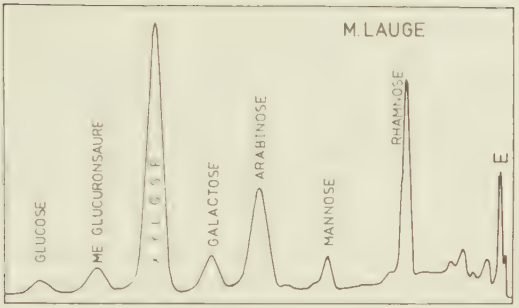


Abbildung 33. Chromatographische Aufzeichnung von Zuckern aus den Mutterlaugen der Holocellulose (30°C/4d/3,792) nach 5 %iger KOH-Extraktion

Tabelle 26. Die einzelnen Zucker aus Mutterlaugen (nach 5 %-iger KOH-Extraktion) Werte beziehen sich auf die Holocellulosen

Zucker	H O L O C E L L U L O S E N t: °C / T: h,d / Cl: %			
	70/5h/1,896 (%)	50/24h/1,896 (%)	30/4d/3,792 (%)	30/14d/3,792 (%)
Rha	+	+	0,004	0,003
Man	+	0,0015	0,002	0,001
Ara	0,005	0,0045	0,007	0,004
Gal	0,005	0,0040	0,005	0,003
Xyl	0,020	0,0210	0,020	0,014
M.GluU	+	+	0,003	0,002
Glu	+	0,007	0,008	0,006
GluU	+	+	+	+
GalU	+	+	-	-
Summe			0,049	0,033

Rha: Rhamnose, Man: Mannose, Ara: Arabinose, Gal: Galactose, Xyl: Xylose, M-GluU: 4-O-Methylglucuronsäure, Glu: Glucose GluU: Glucuronsäure, GalU: Galacturonsäure

+ Spurenweise anwesend, - Nicht bestimmt

5.4.5.1.3. Spektralphotometrische Untersuchungen an aus Mutterlaugen isolierten Substanzen

Die säurelöslichen Substanzen wurden zusätzlich spektralphotometrisch geprüft. Alle hatten deutliche Maxima bei 277-278 nm und 205-206 nm. Da die Substanzen sehr wenig Polysaccharide enthalten, dürfte es bei den Messungen keine entscheidenden Verfälschungen durch Zuckeranteile gegeben haben. Abbildung 34 stellt die Absorptionskurven der säurelöslichen Substanzen dar. Daraus kann geschlossen werden, daß die säurelöslichen Anteile aus Mutterlaugen wiederum aus Lignin hergeleitet werden müssen.

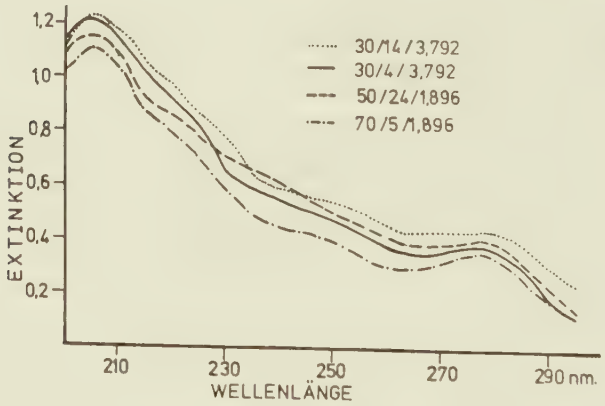


Abbildung 34. Absorptionskurven der säurelöslichen Substanzen aus Mutterlaugen

Abgesehen von Spuren der einzelnen Zucker wurden also als organische, aus Holocellulosen stammende Verbindungen in den Mutterlaugen hauptsächlich Ligninabbauprodukte und Acetylgruppen gefunden. Die ausgelösten Zucker scheinen bei den Mutterlaugen, deren Holocellulose mehr Restlignin hat, etwas zuzunehmen. Möglicherweise würden sie bei einer etwas weitgehenden Delignifizierung in Aufschlußlösung gehen.

Von McKenzie, McPherson und Stewart (1955) wurde bei Eucalyptus regnans festgestellt, daß durch Chlorit-Behandlung

modifiziertes Restlignin wirksamer entfernt wird, wenn die Holocellulose mit 5 % iger Natriumhydroxid-Lösung extrahiert oder mit Methanol unter Druck bei 150°C behandelt wird. Die Gültigkeit dieser Feststellung ist auch für die Behandlung mit 5 % iger Kalilauge-Lösung durch diese Ergebnisse nachgewiesen worden. Schließlich führt ein Vergleich der Tabelle 25 mit der Tabelle 15 (Ergebnisse der Holzanalyse) dazu, daß sowohl der säurelösliche als auch der -unlösliche Ligninanteil aus den Mutterlaugen von dem Restligningehalt (Klason) der Holocellulosen abhängig ist.

Aus den Mutterlaugen nach der zweiten Stufe der Alkali-Behandlungen (24 % ige KOH) wurden Substanzen in der Höhe von 0,2-0,3 % (auf Holocellulose) isoliert, die auch wieder hauptsächlich aus Ligninabbauprodukten bestehen und nach Hydrolyse nur Spuren von einzelnen Zuckern aufweisen.

5.4.5.2. Untersuchungen an Polyosen

Die Ergebnisse der gravimetrischen Bestimmungen und das Verhalten der Polyosen bei den modifizierten Delignifizierungen sind in Tabelle 15 und Abbildung 26 dargestellt und bereits diskutiert worden. Die Polyosen aus vier Holocellulosen wurden hier aufgrund ihrer Zusammensetzung (Zucker, Uronsäuren, Restlignin) genau geprüft, um durch den Vergleich der Ergebnisse die Wirkungen der modifizierten Delignifizierungen auf Polyosen festzustellen.

5.4.5.2.1. Asche- und Acetatgehalt von Polyosen

Trotz mehrmaliger Reinigung mit Alkohol bleibt immer etwas Kaliumacetat in den Polyosen zurück. Daher muß dieser Anteil als Asche bestimmt und von dem Polyosengehalt abgezogen werden.

Die gleichzeitige Bestimmung des Acetatgehaltes durch Acetylbestimmung und des Kaliumgehaltes durch Aschebestimmung über Kaliumsulfat in den Polyosen A führte zu der Beobachtung, daß die Acetatmenge zu gering war, und nicht dem durch Veraschung bestimmten Kaliumgehalt entsprach. Wahrscheinlich verbinden

sich bei der Alkali-Extraktion Kalium-Kationen mit Uronsäuren, und das gebildete Kaliumsalz kann anscheinend bei der späteren Ansäuerung mit Essigsäure nicht wieder in Kaliumacetat umgewandelt werden. Auf dieses Phänomen wurde schon früher von Wise, Murphy und D'Addieco (1946) als eine Fehlerquelle bei den Aschebestimmungen in Laubholzpolyosen hingewiesen. Nach einer Anzahl von Asche- (K_2SO_4) und Acetatbestimmungen in Polyosen A konnte angenommen werden, daß die Salzbildung an Carboxylgruppen der Uron- vielleicht auch Gluconsäuren mit KOH quantitativ verläuft und reproduzierbar ist, wodurch eine indirekte, rechnerische Bestimmung der Carboxylgruppen aus dem Kalium-Überschuß in Polyosen A entwickelt werden konnte (s. Kapitel 6, Seite:137).

Die rechnerisch ermittelten Werte sind aus der Tabelle 27 zu ersehen.

Tabelle 27. Rechnerische Ermittlung der Carboxylgruppen in Polyosen A

Nr	Polyosen A aus Holocellulosen t / T / Cl °C /h,d/ g	Kalium-Überschuß (%)	COOH (mM) in 100 g Poly.A	COOH (mM) in 100 g Holz	COOH (%) berechnet als Glucuronsäure bezogen auf Poly.A	COOH (%) berechnet als Glucuronsäure bezogen auf Holz
2	70/5 h/1,896	3,704	94,7	22,2	18,4	4,31
4	50/24h/1,896	3,684	94,2	21,5	18,3	4,17
5	30/4 d/3,792	3,725	95,3	22,9	18,5	4,44
7	30/14d/3,792	3,745	95,8	21,2	18,6	4,11

Die auf Holz bezogenen Werte der Tabelle 27 ermöglichen einen besseren Vergleich der Werte untereinander. Je nach der Durchführung der Delignifizierung entstehen neue Uronsäuren bzw. Gluconsäure, während ein Teil davon in Lösung geht. Bei dem Fall der Behandlung Nr. 5 scheint es ein Maximum für Carboxylgruppen gegeben zu haben. Wahrscheinlich gehen bei noch weitgehenderen Delignifizierungen mehr und mehr Uronsäuren in Lösung. Ähnliche Ergebnisse wurden von Miyazaki, Smelstorius, Harwood und Stewart (1971) bei Eucalyptus delegetensis erbracht.

Aus den späteren Untersuchungen an Polyosen B (aus Holocellulose 30°C/4d/3,792, nach direkter Alkali-Extraktion des Holzes) stellte sich heraus, daß es in Polyosen B ungefähr so viel Carboxylgruppen gibt, die denen von 4-O-Methylglucuronoxylan entsprechen. Darüber hinaus sollte der Carboxylgehalt der Polyosen B geringer sein als Polyosen A. Zum ersten wurde aus diesem Grund bei der Aschebestimmung in Polyosen B die oben erwähnte Fehlerquelle nicht berücksichtigt. Zum zweiten ist die oben erwähnte Korrektur bei Polyosen in Höhe von etwa 5 % bezüglich der Holocellulosen unwesentlich.

5.4.5.2.2. Zusammensetzung der Polyosen anhand der Pentosan und quantitativen Zuckerbestimmungen

Zusammensetzungen der Polyosen A und Polyosen B wurden in den Tabellen 28,29 dargestellt. Die Abbildungen 35 und 36 zeigen 2 Beispiele für die chromatographischen Aufzeichnungen. Ergänzend sind die Pentosangehalte angegeben. Wie bekannt ist, besitzen die Pentosane als einfache Kettenglieder Pentose (Kohlenhydrate mit 5 Kohlenstoffatomen, hauptsächlich Xylose aber auch Arabinose) und stellen den größten Teil der Laubholzpolyosen dar. Die Werte in den Tabellen wurden auf Polyosen bezogen.

Tabelle 28. Zucker-Zusammensetzung der Polyosen A

Zucker	Polyosen A aus Holocel. t:°C / T: h,d / Cl: g			
	70/5h/1,896 (%)	50/24h/1,896 (%)	30/4d/3,792 (%)	30/14d/3,792 (%)
Rha	1,4	1,6	1,5	1,5
Man	0,7	0,7	0,6	0,7
Ara	1,6	1,8	1,7	1,7
Gal	2,8	2,9	2,8	2,9
Xyl	64,8	65,6	65,0	65,8
Pentosan*	70,7	71,4	71,8	72,3
M-GluU	9,9	10,0	9,9	10,1
Glu	0,3	0,3	0,3	0,4
NHR	5,8	4,0	5,9	3,9
COOH-Differenz- GluU	8,4	8,2	8,5	8,4
Summe	95,7	95,1	96,2	95,4

Tabelle 29. Zucker-Zusammensetzung der Polyosen B

Zucker	Polyosen B aus Holocel. t: °C / T: h,d / Cl: g 70/5h/1,896 (%)	50/24h/1,896 (%)	30/4d/3,792 (%)	30/14d/3,792 (%)
Rha	0,7	0,7	0,7	0,7
Man	4,6	5,0	4,1	4,4
Ara	0,8	1,0	0,7	0,7
Gal	0,9	1,1	0,9	1,0
Xyl	63,5	63,4	63,6	63,3
Pentosan*	69,8	69,5	69,0	68,6
M-GluU	9,0	9,0	9,1	9,0
Glu	7,5	8,9	6,1	8,7
NHR	6,5	3,5	5,5	4,0
Summe	93,5	92,6	90,7	91,8

Zu den Tabellen 28,29; Rha: Rhamnose, Man: Mannose, Ara: Arabinose, Gal: Galactose, Xyl: Xylose, M-GluU: 4-O-Methylglucuronsäure, Glu: Glucose, GluU: Glucuronsäure, NHR: Nicht hydrolysierter Rückstand. * Bei der Summierung nicht mitgerechnet

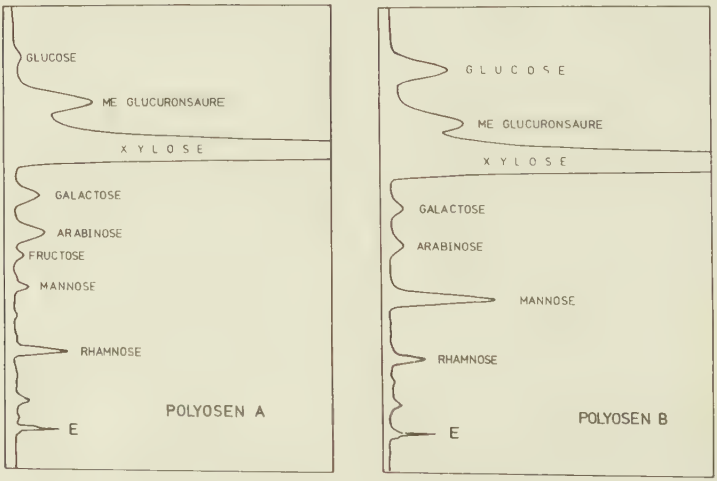


Abbildung 35,36. Zucker Chromatogramme der Polyosen A und B aus Holocellulosen, links 50°C/24h/1,896, rechts 30°C/14d/3,792

Aus den Tabellen geht hervor, daß die einzelnen Zucker der Polyosen unabhängig von den Delignifizierungsbedingungen ungefähr eine gleiche Verteilung haben. Den Hauptanteil bildet sowohl in Polyosen A als auch in Polyosen B 4-O-Methylglucuronoxylan. Das Mol-Verhältnis von 4-O-Methylglucuronsäure zu Xylose variiert zwischen 9,4 - 9,5 bei Polyosen A bzw. zwischen 10,2 - 10,1 in Polyosen B.

Die zweitgrößte Gruppe stellt Arabinogalactan in den Polyosen A dar, während bei Polyosen B Glucomannan sehr deutlich vertreten ist. Das Mol-Verhältnis zwischen Rhamnose, Arabinose und Galactose (aus Arabinogalactan) in Polyosen A ist ungefähr gleich, wie das in Holocellulosen (1 : 1 : 2 , s. auch Tabelle 22). Das deutet darauf hin, daß sich der größte Teil von Arabinogalactan (rund 2/3) durch 5 %ige KOH-Extraktion gleichmäßig auflöst. Bei Polyosen B läßt sich dagegen ein Verhältnis zwischen oben erwähnten einzelnen Zuckern von 1 : 1 : 1,5 errechnen.

Das Glucose-Mannose-Verhältnis wird für die meisten Laubholzpolyosen mit 1:2 angegeben (Timell, 1967). Für die Polyosen A trifft dieses Verhältnis nach unseren Ergebnissen recht genau zu. Dagegen ist der Mannose-Anteil in den Polyosen B geringer als der Glucosegehalt. Der größte Teil dieses Glucose-Überschusses stammt dann wahrscheinlich aus Cellulose (4,1 bis 6,5 % Glucose bez. auf Polyosen B oder 0,2 bis 0,3 % berechnet auf Holz). Bei den Polyosen B der Delignifizierungen Nr. 2 (70°C/5h/1,896) und Nr. 5 (30°C/4d/3,792) sind 5,2 % bzw. 4,1 % Glucose (bez. auf Polyosen B) enthalten. Bei den Polyosen B der Behandlungen Nr. 4 und 7 (50°C/24h/1,896, 30°C/14d/3,792) ist noch mehr Cellulose zu Glucose abgebaut (6,4 bzw. 6,5 %), was darauf hindeutet, daß wahrscheinlich bei den weitgehenden Delignifizierungen ein Teil der Cellulose soweit angegriffen wird, daß er während einer anschließenden starken Alkali-Behandlung in Lösung geht. Bei Mannose in Polyosen B ist eine ähnliche Tendenz nicht zu erkennen und der Mannose-Anteil der Polyosen B aus modifizierten Holocellulosen ist ungefähr gleich.

Wenn man die nicht hydrolysierbaren Anteile der Polyosen als säureunlösliches Lignin betrachtet, so ist dann zu schließen, daß die Höhe dieser Anteile möglicherweise von dem ursprünglichen Restligningehalt der Holocellulosen abhängen.

Bei den Bestimmungen sind bis zu 9 % Defizite festzustellen (Tabelle 28,29). Sie sind bei den Polyosen B besonders groß. Höchstwahrscheinlich kommen dafür hauptsächlich Zuckerverluste und säurelösliche Ligninanteile in Frage. Bei vergleichenden Untersuchungen stellten Fengel, Przyklenk und Wegener (1976) einen höheren Anteil an Xylose im Hydrolysat des Alkali-Extraktes aus Buchenzellstoff nach der Trifluoressigsäure-Behandlung fest als nach der H_2SO_4-Behandlung und wurde auf mögliche Verluste an alkalilöslichen Polysacchariden bei der Hydrolyse-Methode mit 72 % iger H_2SO_4 hingewiesen.

Der Gehalt an anderen Uron-, vielleicht auch Aldonsäuren (Glucuron-, Gluconsäure) in Polyosen A wurde rechnerisch durch Differenz der 4-O-Methylglucuronsäure aus den Werten der Tabelle 27 (Carboxylgruppen in Polyosen A) ermittelt. Bestimmt wurden jedoch in Polyosen A Glucuronsäure in Höhe von rund 5 % (bez. auf Polyosen A) mittels Dünnschichtchromatographie. Als Differenz von durchschnittlichem Gehalt an anderen Uron- bzw. Gluconsäuren in Polyosen A (8,4 %) läßt sich ein Restteil von 3,4 % ermitteln, der sich also aus Gluconsäure zusammensetzen könnte. Dieser Anteil beträgt 0,8 % des Holzes und vermutlich wird durch Oxidation während der Delignifizierung gebildet.

Pentosanbestimmungen in Polyosen erbrachten etwas höhere Werte als die Summen von Xylose und Arabinose (rund 5 %). Als Hauptfehler dabei ist die Umwandlung der Uronsäuren in Polyosen in Furfurol-Derivate anzusehen. Bei den Polyosen A scheinen ca. 1/4 der Uron- und Aldonsäuren umgewandelt worden zu sein. Die Verteilung dieser Umwandlungsprodukte unter Uronsäuren wurde hier nicht weiter untersucht. In Polyosen B entsprechen diese Unterschiede ungefähr der Hälfte der 4-O-Methylglucuronsäure.

5.4.5.3. Untersuchungen an Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulosen

Der Gehalt an Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulose der hier unter ausgewählten Bedingungen dargestellten Holocellulosen liegt ungefähr in gleicher Höhe von 49,6 ± 0,4 bzw. 45,4 ± 0,2 %. Deshalb wurden die Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulosen weiteren Untersuchungen unterzogen, um ausführliche Angaben über ihre Struktur und chemische Zusammensetzung herauszufinden.

5.4.5.3.1. Carboxylbestimmungen in Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulosen

Die Ergebnisse der Versuche wurden in Tabelle 30 und Abbildung 37 veranschaulicht, die ein Verfolgen des Verhaltens der Carboxylgruppen von Holocellulosen bis Alpha-Cellulosen ermöglichen.

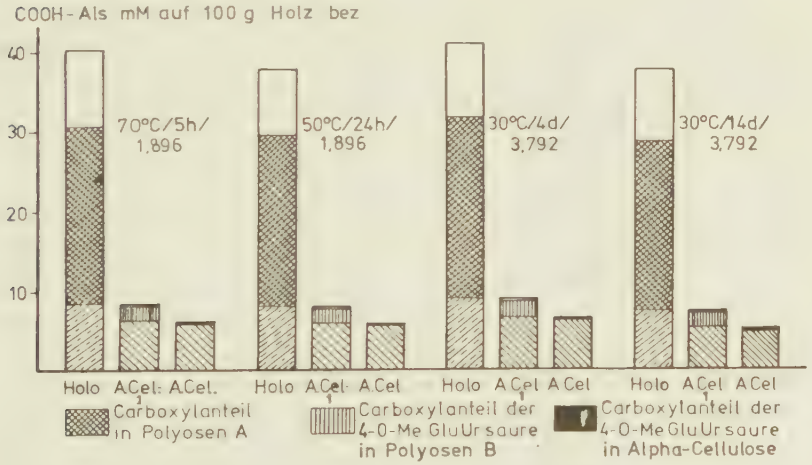


Abbildung 37. Das Verhalten der Carboxylgruppen

Die modifizierte Delignifizierung Nr. 5 zeichnet sich durch den höchsten Wert an Carboxylgruppen aus. Möglicherweise treten bei jeder Delignifizierung mehr oder weniger Verluste

Tabelle 30. Das Verhalten der Carboxylgruppen

SUBSTANZ	BEDINGUNGEN t°C/T h,d/Cl g 70/5h/1,896	COOH-Differenz zwischen Fraktionen	COOH-in Polyos.	BEDINGUNGEN t°C/T h,d/Cl g 50/24h/1,896	COOH-Differenz zwischen Fraktionen	COOH-in Polyos.	BEDINGUNGEN t°C/T h,d/Cl g 30/4d/3,792	COOH-Differenz zwischen Fraktionen	COOH-in Polyos.	BEDINGUNGEN t°C/T h,d/Cl g 30/14d/3,792	COOH-Differenz zwischen Fraktionen	COOH-in Polyos.
HOLOCELLULOSE	40,2			37,8			40,9			37,5		
		31,9	22,2		29,8	21,5		32,1	22,9		30,2	21,2
ALPHA-CEL.-1	8,3			8,0			8,8			7,3		
		2,2	1,9		2,3	1,9		2,5	2,1		2,2	1,8
ALPHA-CEL.	6,1			5,7			6,3			5,1		

Die Carboxyl-Werte sind in mM bez. auf 100 g Holz

an Uronsäuren ein, während durch Oxidationswirkung der Chloritlösung neue Carboxylgruppen gebildet werden. Der größte Teil der Uronsäuren (4-O-Methylglucuronsäure, Glucuronsäure) und vermutlich ein Teil von neu gebildeten Gluconsäure lassen sich durch Alkali-Extraktionen isolieren. Jedoch sind die Unterschiede zwischen dem bestimmbaren Carboxylgehalt der Holocellulosen und dem der Alpha-Cellulose-1 grösser als der Carboxyl-Anteil in Polyosen A. Entweder reagiert die Methylenblau-Lösung mit den während der Delignifizierung aktivierten Gruppen, was zu den ca 1,6 % höheren Ergebnissen führt (wenn man 8-9 mM Carboxylgruppen bez. auf 100 g Holz einfach in Glucuronsäure umrechnet), oder tatsächlich werden Carboxylgruppen in so hoher Menge bei den Delignifizierungen gebildet, die dann bei den Alkali-Extraktionen abgebaut werden.

Der Unterschied zwischen den Anteilen an Carboxylgruppen der Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulose ist dagegen unwesentlich.

Die Carboxylgehalte und ihre Beständigkeit in Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulose scheinen mit denen in den Holocellulosen parallel zu gehen. Die Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulose aus den Bedingungen Nr. 2 und 5 besitzen etwas mehr Carboxyl gruppen als die anderen.

5.4.5.3.2. Zusammensetzung der Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulosen

Wie aus den folgenden Tabellen 31 und 32 zu entnehmen ist, zeigen die Verteilung der einzelnen Zucker in Alpha-Cellulosen-1 und Alpha-Cellulosen keine ausgeprägten Unterschiede. Die durch Vergleiche feststellbaren Abweichungen sind teilweise mit methodischen Fehlern der quantitativen Bestimmung verbunden. Die Abbildungen 37a und 38 stellen als Beispiele die Chromatogramme von Alpha-Cellulose-1 (30°C/14d/3,792) und Alpha-Cellulose (30°C/14d/3,792) dar.

Tabelle 31 und 32. Zuckerzusammensetzung der Alpha-Cellulose-1 bzw. Alpha-Cellulosen

Zucker	Alpha-Cellulose-1 aus Holo. t: °C / T: h,d / Cl: g 70/5h/1,896 (%)	50/24h/1,896 (%)	30/4d/3,792 (%)	30/14d/3,792 (%)
Rha	0,3	0,3	0,2	0,2
Man	1,5	1,6	1,7	1,5
Ara	0,3	0,3	0,4	0,4
Gal	0,7	0,8	0,8	0,9
Xyl	6,8	6,7	6,9	6,5
Pentosan*	7,5	7,3	7,55	7,7
M-GluU	0,9	1,1	1,0	1,0
Glu	86,5	86,0	86,6	85,8
NHR	1,3	1,1	1,4	1,1
Summe	98,3	97,9	99,0	97,3

Zucker	Alpha-Cellulose aus Holo. t: °C / T: h,d / Cl: g 70/5h/1,896 (%)	50/24h/1,896 (%)	30/4d/3,792 (%)	30/14d/3,792 (%)
Rha	0,2	0,1	0,15	0,15
Man	1,3	1,4	1,4	1,3
Ara	0,2	0,3	0,3	0,3
Gal	0,8	0,8	0,8	0,7
Xyl	1,4	1,4	1,5	1,5
Pentosan*	2,2	2,0	2,4	2,2
M-GluU	0,2	0,3	0,2	0,2
Glu	94,0	93,8	94,3	94,0
NHR	1,1	1,0	1,1	1,0
Summe	99,2	99,1	99,7	99,2

Rha: Rhamnose, Man: Mannose, Ara: Arabinose, Gal: Galactose, Xyl: Xylose, M-GluU: 4-O-Methylglucuronsäure, Glu: Glucose, NHR: Nicht hydrolysierter Rückstand

* Bei der Summierung nicht berücksichtigt

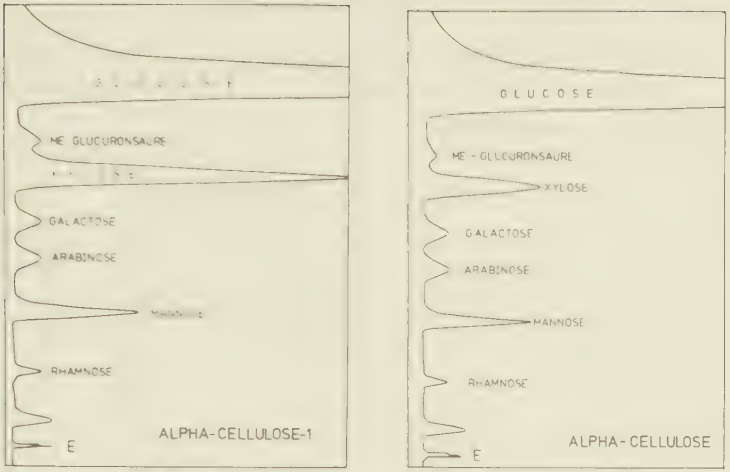


Abbildung 37, 38. Chromatographische Aufzeichnungen der Zukker in Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulose aus Holocellulose 30°C/14d/3,792

Mit den Alpha-Cellulosen bleiben ca. 3,5 % des ursprünglichen Xylans (oder 0,7 % des Holzes) nach den Alkali-Extraktionen zurück. Die leichte Löslichkeit des Hauptteils des Buchenholzxylans wurde darauf zurückgeführt, daß dieser Teil an die Cellulose nicht chemisch gebunden ist (Corbett und Ewart, 1959). Ob das alkaliresistente Xylan chemisch oder physikalisch an die Cellulose gebunden ist, ist jedoch umstritten. Nach den Ergebnissen ist etwas mehr als die Hälfte der ursprünglichen Mannose (aus Glucomannan) auch in den Alpha-Cellulosen vorhanden.

Die nicht hydrolysierten Anteile der Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulosen hängen anscheinend mit dem höherem oder niedrigerem Restligningehalt der ursprünglichen Holocellulosen zusammen, obwohl die Unterschiede klein sind.

5.4.6. DP-Bestimmungen in Alpha-Cellulosen

Als letztes wurde an den Alpha-Cellulosen der Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) bestimmt. Nach den ersten Ergebnissen besaß die Alpha-Cellulose aus der Holocellulose Nr. 5 (30°C/4d/3,792) einen DP von 1970, während die DP-Werte der anderen zwischen 1070 - 1170 lagen (Tabelle 33).

Tabelle 33. DP-Werte der Alpha-Cellulosen (Erste Ergebnisse)

Nr	Alpha-Cellulosen aus Holocellulosen t:°C/T:h,d/Cl:g	D P
2	70 /5 h/1,896	1110
4	50 /24h/1,896	1080
5	30 /4 d/3,792	1970
7	30 /14d/3,792	1070
1	70 /4 h/1,896	1170

Eine Wiederholung der Bestimmung des DP's an der Alpha-Cellulose (30°C/4d/3,792) brachte nach 5 Monaten einen Wert von 1540 . Diese Abnahme an DP führte zu der Annahme, daß die Alpha-Cellulosen während des Verlaufs der Zeit abgebaut werden müßten, da bei den ersten DP-Bestimmungen allein diese Alpha-Cellulose der Behandlung Nr. 5 frisch vorbereitet war, während bis zur Bestimmung über den anderen Alpha-Cellulosen zwischen 6 Monaten und 1,5 Jahren vergangen waren. Daher wurden einmal die Holocellulosen und Alpha-Cellulosen frisch hergestellt und DP-Bestimmungen durchgeführt. Zum zweiten wurden bei einigen Proben in 5 monatlichen Abständen die Wirkung der Zeit und des Tageslichtes auf die Verminderung des DP geprüft. Die gesamten Ergebnisse finden sich in Tabelle 34.

Die in Aceton unlöslichen Anteile der Cellulosenitrate betrugen zwischen 0,5 bis 1,5 % (auf eingesetztes Cellulosenitrat), was auf eine gute Nitrierung zurückzuführen ist. Die frisch hergestellten Alpha-Cellulosen haben die Tendenz weniger Aceton unlösliche Anteile (meist 0,5-1 %) zu besitzen. Bei den

Tabelle 34. Die Ergebnisse der DP-Bestimmungen

Nr	DELIGNIFIZIERUNG t / T / Cl °C / h,d / g	HOLOCEL Ausbeute [%]	RESTLIGNIN [säureunlös] [%]	HOLOCELLULOSE Aufbewahrungszeit	in *	ALPHA-CELLULOSE Aufbewahrungszeit	in *	DP
1.1	70 / 4h / 1,896	86,7	4,6	1 Mo	Tr	1,5 Ja	Tr	1170
1.2	"	"	"	2 Ja	Br	1 Wo	Tr	2010
2.1	70 / 5h / 1,896	85,0	3,9	1 Mo	Tr	1,5 Ja	Tr	1110
2.2	"	85,3	3,8	1 Mo	Tr	1,5 Ja	Tr	1210
2.3	"	"	"	1 Wo	Tr	1 Wo	Tr	1970
4.1	50/24h/1,896	83,8	2,8	2 Wo	Tr	10 Mo	Tr	1080
4.2	"	"	"	2 Wo	Tr	15 Mo	Tr	900
4.3	"	"	"	1 Ja	Tr	1 Wo	Tr	1600
4.4	"	"	"	1 Wo	Tr	1 Wo	Tr	2040
4.5	"	"	"	1 Wo	Tr	5 Mo	Tr	1230
4.6.	"	"	"	1 Wo	Tr	5 Mo	Br	1180
5.1	30/4d/3,792	85,8	3,7	2 Wo	Tr	3 Wo	Tr	1970
5.2	"	"	"	2 Wo	Tr	6 Mo	Tr	1540
5.3	"	"	"	2 Wo	Tr	11 Mo	Tr	1200
7.1	30/14d/3,792	80,4	1,1	2 Wo	Tr	6 Mo	Tr	1070
7.2	"	"	"	11 Mo	T	1 Wo	Tr	1600
7.3	"	"	"	1,5 Ja	Br	1 Wo	Tr	1980
7.4	"	"	"	2 Wo	Tr	1 Wo	Tr	1990
7.5				11 Mo	Tr	5 Mo	Tr	1010

*Tr, Br Die Proben wurden in transparenten bzw. braunen Flaschen aufbewahrt

parallelen Nitrierungen war eine Diskrepanz von 50 und bei parallelen Auflösungen und viskosimetrischen Messungen um 20 DP-Anzahl festzustellen.

Auf das Problem zum oxidativen Abbau der nativen Cellulose gingen zu den letzten Jahren Palma, Schulz und Jovanovic (1973), Palma und Schulz (1974) und Jovanovic, Palma und Schulz (1974) ein. Wie bekannt, wird der Polymerisationsgrad nach der folgenden Formel ermittelt:

$$[\eta] = K \cdot \bar{P}_\eta^a$$

Hierin ist $\bar{P}_\eta$ das viskosimetrische Mittel des Polymerisationsgrades. a ist ein Exponent, der nahe bei 1 liegt, während K (Konstant) an Präparaten aus verschiedenen Molekulargewichtsbereichen neu bestimmt wird. Zur Bestimmung des Staudinger-Index $=[\eta]$ wird die folgende Gleichung nach Schulz-Blaschke (1941) vorgenommen:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1+K_\eta \eta_{sp}}$$

Es ist bekannt, daß die Alkali-Cellulose gegen den Abbau mit Sauerstoff empfindlich ist. Erst wurde festgestellt, daß die Behandlung der Cellulose mit konzentrierter Alkali (Hier 20 % NaOH) den Staudingerindex $[\eta]$ erniedrigt, ohne das Molekulargewicht zu verändern (Palma, Jovanovic und Schulz, 1973). Bei den nächsten Untersuchungen unterwarfen die Autoren die mit Alkali vorbehandlte Cellulose dem Sauerstoffeinfluß unter Atmosphärendruck (Palma und Schulz, 1974, Jovanovic, Palma und Schulz, 1974). Die Ergebnisse zeigten eindeutigen Abbau der Alkali-vorbehandelten Cellulose durch Sauerstoff (von 12200 bis 230 nach 390 stündiger Behandlung bei 2 Stunden in 20 % iger NaOH getauchten Proben). Bei der Isolierung der Alpha-Cellulosen in unserem Fall ist die Cellulose auch der Alkali-Einwirkung (5 und 24 % KOH) ausgesetzt. Die Alpha-Cellulosen wurden aber gleich nach der Behandlung ausgewaschen. Bei der Aufbewahrung der Proben sind zwar die Gefäße gut verschlossen, allerdings nicht evakuiert. Demnach könnte der Luftsauerstoff in den Flaschen ausreichen um einen deutlichen Abbau der schon Alkali-Einwirkung ausgesetzten Cellulose in längeren Zeiten zu verursachen.

Eine Anzahl von DP-Bestimmungen in Alpha-Cellulosen führte zu der Überzeugung, daß unter den hier ausgewählten Delignifizierungsbedingungen wahrscheinlich kein unterschiedlicher Abbau stattfindet, so daß die frischen Alpha-Cellulosen, gleichgültig von welcher Holocellulose sie stammen, fast denselben DP-Wert ergeben. Der DP-Wert der Alpha-Cellulosen liegt um 2000 (Tabelle 34). Innerhalb 6 bis 12 Monate ist ein Abbau bis zur Hälfte des Ausgangswertes (1000-1200) festzustellen. Bei den Alpha-Cellulosen Nr. 2 und 5, deren Ausgangs-Holocellulosen mehr Restlignin enthielten und dementsprechend etwas mehr Restlignin in Alpha-Cellulosen zurückgeblieben sein müßte, scheint der Abbau langsamer zu verlaufen. Dagegen sind die Alpha-Cellulosen der Behandlung Nr. 4 und 7 gegen den Abbau noch unbeständiger, bei ihnen findet ein noch schnellerer Abbau statt.

Auf den geringeren Viskositätsabfall in den ligninhaltigen Proben im Vergleich zu den ligninfreien des Kunstfaserzellstoffes, der einen Alpha-Cellulose-Gehalt von etwa 94 % hatte und einem UV-Lichtabbau unterworfen war, wurde von Kleinert (1970) hingewiesen.

Wie aus der Tabelle 34 ersichtlich ist, wurden die Holocellulosen der Bedingungen Nr. 7 (7.2., 7.3. 30/14d/3,792) sowohl in transparenter (11 Monate) als auch in brauner Flasche (18 Monate) aufbewahrt. Die frisch isolierten Alpha-Cellulosen haben einen deutlichen Unterschied um 400 DP-Anzahl. Die frisch isolierte Alpha-Cellulose, deren Ausgangs-Holocellulose (Nr. 1.2. 70/4h/1,896) 2 Jahre in einer braunen Flasche aufbewahrt war, ergab immerhin einen DP von 2010. Ob diese Phänomene durch Wirkung des Tageslichtes auf Holocellulosen zu erklären oder auf einen Abbau durch minimale nicht auszuwaschende Chloranteile in Holocellulosen zurückzuführen sind, wurde nicht weiter untersucht.

Dagegen ist das Tageslicht (ohne Sonnenbestrahlung) bei der Aufbewahrung von Alpha-Cellulosen wirkungslos. Die Alpha-Cellulosen werden gewöhnlich mit der Zeit in unterschiedlicher Geschwindigkeit abgebaut.

5.5. Diskussion und Beurteilung der schonendsten $NaClO_2$-Delignifizierung anhand der Ergebnisse

Die Kriterien, die der schonenden Wirkung einer Delignifizierung zugrundeliegen, waren, wie folgt, festgelegt worden:

- Hohe Ausbeute und niedriger Restligningehalt der Holocellulosen
- Ein möglichst geringer Verlust an Polyosen während der Delignifizierung
- Geringe Abnahme des Polymerisationsgrads der Cellulose während der Herstellung der Holocellulose
- Die hohe Ausbeute und ein möglichst geringer Abbau der aus der Holocellulose isolierbaren Polyosen .

Tabelle 35 faßt hinsichtlich der ersten Kriterien die Ergebnisse zusammen.

Tabelle 35. Restlignin in ausgewählten Holocellulosen

Holocellulose t / T / Cl °C/h,d/ g	SUR in Holo (%)	Summe mit SUR (%)	Restlignin in ML (%)	A-Cel (%)	P-A (%)	P-B (%)	GRL (%)	Summe mit GRL (%)
70/5 h/1,896	3,9	103,6	6,4	0,50	1,36	0,27	8,5	99,0
50/24h/1,896	2,3	103,7	5,8	0,46	0,91	0,14	7,3	98,7
30/4 d/3,792	3,7	104,3	6,0	0,50	1,42	0,24	8,2	99,8
30/14d/3,792	1,1	101,5	4,1	0,45	0,86	0,16	5,6	97,0

SUR: Säureunlösliches Restlignin (Klason), ML: Mutterlauge (nach der 5 %iger KOH-Extraktion), A-Cel: Alpha-Cellulose, P-A: Polyosen A, P-B: Polyosen B, GRL: Gesamtrestlignin

Wie öfters in der Literatur gezeigt wurde, ergibt sich der Restligningehalt in Holocellulosen nach der Klason-Methode (säureunlösliches Lignin) zu niedrig. Daher führen die Summierungen nach den Delignifizierungen zu Überbilanzen (Tabelle 35, Spalte 3).

Der Hauptanteil des Restligningehalts der Holocellulosen läßt

sich durch die 5 %ige KOH-Behandlung auflösen und wurde dann aus der Mutterlauge isoliert. Eine rechnerische Ermittlung des Restligningehaltes in Holocellulosen erfolgte daher durch Summierung der säureunlöslichen Anteile (bei 72 %iger H_2SO_4-Hydrolyse) der Alpha-Cellulose, Polyosen A und Polyosen B mit dem aus den Mutterlaugen isolierten Ligninanteil. Vermutlich entstehen auch bei diesen Hydrolysen säurelösliche Ligninanteile, während ein Teil von Polysacchariden durch Humifizierungsprozeß in säureunlöslichem Teil zurückbleibt. Es wurde angenommen, daß diese Fehler bei den Substanzen in etwa gleichem Maße eintreten dürften, so daß sich die Verfälschungen gegenseitig ausgleichen.

In der letzten Spalte (rechts) der Tabelle 35 werden die Verluste bei den Delignifizierungen deutlich. Ferner sollte nicht außer Betracht gelassen werden, daß diese Werte in einer Fehlergrenze von 100 ± 1 % liegen (Wegener, 1975). Unter dieser Berücksichtigung bleiben die Delignifizierungen Nr. 2 und 5 in einem Fehlerbereich (100 ± 1 %) und bei der Behandlung Nr. 4 fehlt nicht viel (1,3 %). Dann zeigen sich die Verluste an Polysacchariden für die Behandlung Nr. 7 besonders deutlich.

Die Verluste und die Unterschiede in den Zusammensetzungen der Holocellulosen und der daraus isolierten Substanzen (Polyosen A, Alpha-Cellulose-1, Polyosen B und Alpha-Cellulose) wurden ausführlich in eigenen Kapiteln behandelt. Die Tabelle 36 und Abbildungen 39, 40,41,42,43, 44, 45 ermöglichen hier einen allgemeinen Überblick über die einzelnen Zucker-Bestandteile der Fraktionen. Sowie wurden die Trennungsvorgänge der einzelnen Zucker mit chromatographischen Aufzeichnungen beispielsweise für die Bedingungen 30°C/4d/3,792 in Abbildungen 46 und 47 dargestellt.

Aus den bisherigen Ergebnissen ist ersichtlich, daß sich mögliche Unterschiede wegen der verschieden durchgeführten Delignifizierungen in den Ausbeuten und Zusammensetzungen von Holocellulosen, Polyosen A und Mutterlaugen nach erster Stufe der Alkali-Behandlung bemerkbar machen. Ab Alpha-Cellulose-1 bleiben die Ausbeuten unabhängig von den hier ausgewählten Para-

Tabelle 36. Überblick über die Zuckerzusammensetzung des Buchenholzes, der Holocellulosen und ihrer Fraktionen

Substanz	Rha (%)	Man (%)	Ara (%)	Gal (%)	Xyl (%)	M-GluU (%)	Glu (%)	Pentosan (%)
Buchenholz	0,5	1,0	0,9	1,5	19,2	2,8	45,0	20,6
Holocel, 70/5h/1,896	0,5	1,1	0,6	1,1	19,0	2,9	43,5	20,3
Polyosen A	0,33	0,16	0,38	0,67	15,3	2,3	0,07	16,6
Alpha-Cel.1	0,15	0,75	0,15	0,35	3,37	0,46	43,2	3,7
Polyosen B	0,03	0,19	0,03	0,04	2,60	0,37	0,31	2,9
Alpha-Cel.	0,09	0,59	0,10	0,35	0,64	0,09	42,9	1,0
Holocel, 50/24h/1,896	0,5	1,1	0,5	1,0	18,4	2,8	43,3	19,7
Polyosen A	0,36	0,16	0,41	0,66	15,0	2,28	0,08	16,3
Alpha-Cel.1	0,15	0,79	0,14	0,40	3,32	0,53	43,0	3,6
Polyosen B	0,03	0,21	0,04	0,05	2,60	0,37	0,36	2,8
Alpha-Cel.	0,05	0,62	0,12	0,36	0,63	0,13	42,7	0,9
Holocel, 30/4d/3,792	0,5	1,05	0,6	1,1	18,9	2,8	43,5	20,4
Polyosen A	0,36	0,14	0,41	0,67	15,6	2,38	0,07	17,2
Alpha-Cel.1	0,11	0,84	0,20	0,40	3,46	0,48	43,3	3,7
Polyosen B	0,03	0,18	0,03	0,04	2,80	0,40	0,27	3,0
Alpha-Cel.	0,07	0,64	0,14	0,36	0,70	0,10	43,0	1,1
Holocel, 30/14d/3,792	0,4	1,0	0,6	1,2	17,8	2,7	43,1	18,8
Polyosen A	0,33	0,15	0,38	0,64	14,5	2,23	0,08	16,0
Alpha-Cel.1	0,10	0,75	0,20	0,45	3,22	0,49	42,9	3,8
Polyosen B	0,03	0,17	0,03	0,04	2,47	0,35	0,34	2,7
Alpha-Cel.	0,07	0,59	0,15	0,33	0,68	0,10	42,5	1,0

Rha: Rhamnose, Man: Mannose, Ara: Arabinose, Gal: Galactose, Xyl: Xylose, M-GluU: 4-O-Methylglucuronsäure, Glu: Glucose

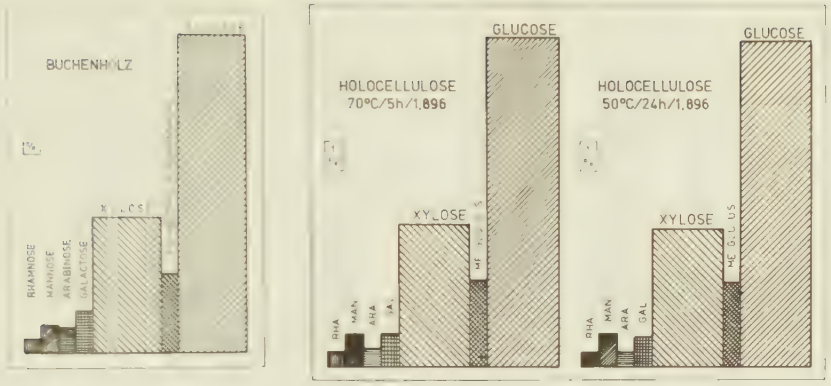


Abbildung 39,40,41. Graphische Darstellung der einzelnen Zukker in Buchenholz und Holocellulosen

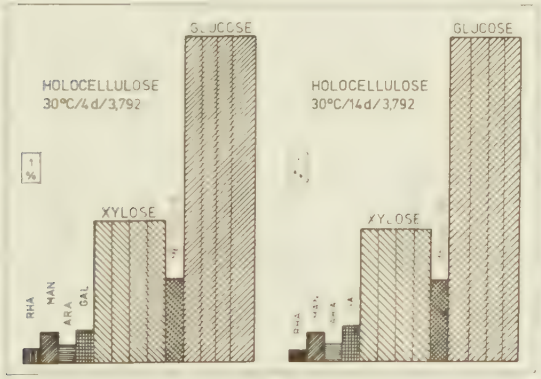


Abbildung 42,43. Die Verteilung der einzelnen Zucker in Holocellulosen

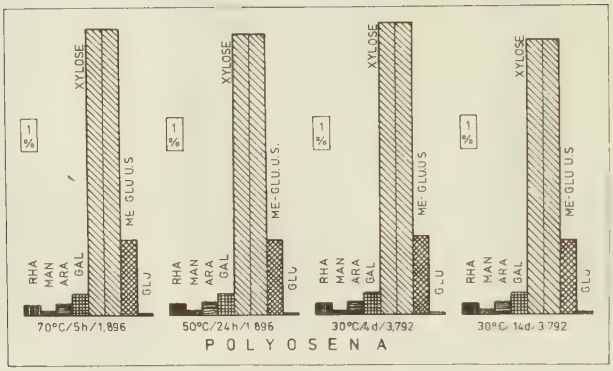


Abbildung 44. Die Verteilung der einzelnen Zucker in Polyosen A

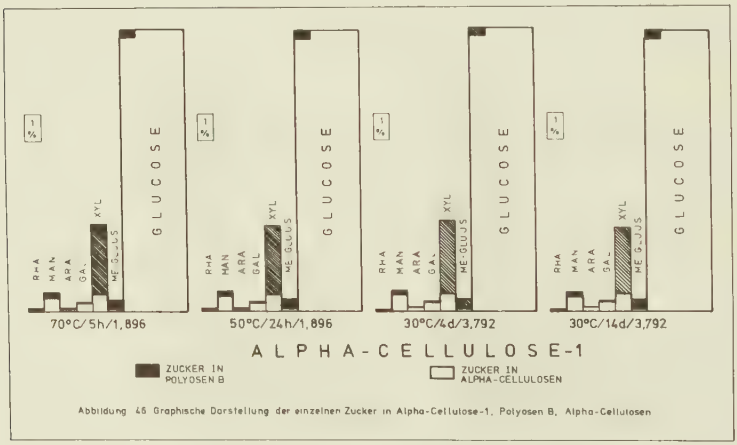


Abbildung 45. Graphische Darstellung der einzelnen Zucker in Alpha-Cellulose-1, Polyosen B, Alpha-Cellulosen

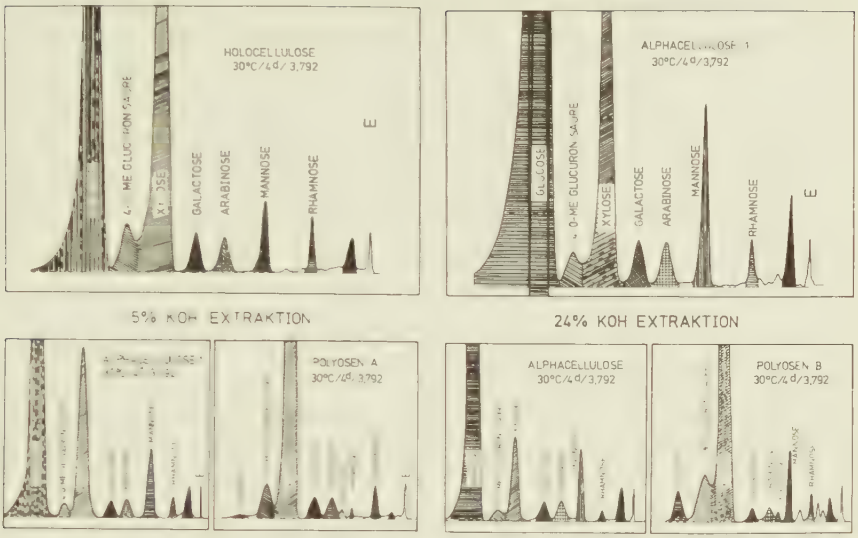


Abbildung 46,47. Die Trennung der Bestandteile der Buchenholocellulose (30°C/4d/3,792) in ihre Fraktionen

metern fast konstant. Geringfügige Unterschiede kommen in der Verteilung der einzelnen Zucker und dem Restlignin vor. Folgende Schlüsse sind aus den bisherigen Untersuchungen zu ziehen:

1) Bei den unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Delignifizierungen treten die größten Verluste an Pentosanen (Hauptsächlich Xylose und Arabinose) ein.

2) Die Verluste an den übrigen einzelnen Zuckern (Gal,Glu,Rha, Man) sind gering und unterscheiden sich voneinander nur wenig.

3) Durch den oxidierenden Effekt der Chloritlösung werden möglicherweise unabhängig von den hier aufgeführten Bedingungen in gleicher Größenordnung neue Carboxylgruppen gebildet, während je nach der Durchführung der Delignifizierung Verluste an vorhandenen Uronsäuren eintreten.

4) Der DP-Wert von frisch isolierten Alpha-Cellulosen der verschieden dargestellten Holocellulosen liegt höchst wahrscheinlich in gleicher Höhe von rund 2000.

Aufgrund genauer Auswertung der Ergebnisse erweisen sich folgende Parameter als geeigneteste für die Delignifizierung des Buchenholzes mittels angesäuerter $NaClO_2$-Lösung, wenn auch die Unterschiede zwischen den Behandlungen Nr. 2 und 5 recht klein sind :

t	T	Cl
°C	d	g
30	4	3,792

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß die $NaClO_2$-Delignifizierung das Lignin aus dem Holzverband bis zu einem gewissen Grad entfernen kann, ohne die Polysaccharide entscheidend zu schädigen. Eine weitergehende Delignifizierung verursacht dann höhere Verluste an Polysacchariden.

Die Ergebnisse der Versuche an verschieden hergestellten Holocellulosen deuten darauf hin, daß das Buchenholz nach einer Kombination der ausgewählten drei Parameter bis zu einer Holocellulose-Ausbeute von 85...86 % delignifiziert werden kann, ohne daß dabei die Polysaccharide merkliche Schädigungen erleiden. Die Delignifizierung von Behandlungen Nr. 2 und 5 sind praktisch von gleichem Wert. Dabei handelt es sich eigentlich nur um kleine Unterschiede in Restligningehalt der Holocellulosen und ihren Zusammensetzungen, wobei die Behandlung Nr. 5 etwas schonender wirkt. Zeitgünstig ist jedoch die Behandlung Nr. 2 .

In beiden Fällen lassen sich etwa 62 bis 63 % des gesamten Lignins aus dem Holzgewebe auslösen. Der Rest des Lignins muß in den Holocellulosen zurückgelassen werden, um zu verhindern, daß bei der Delignifizierung weitere Verluste an Polysacchariden eintreten.

5.6. Die direkte Alkali-Extraktion des Buchenholzes

5.6.1. Ziel der direkten Alkali-Extraktion des Buchenholzes

Es wurde öfters in der Literatur darauf hingewiesen, daß die Polyosen wenn möglich vorzugsweise direkt aus dem Holz isoliert werden sollten, anstatt aus der Holocellulose. Denn während der Delignifizierung treten ein mehr oder weniger stärker Abbau bzw. Schädigungen in der Struktur der Polyosen ein (Timell und Jahn, 1951, Rublitz, 1951). Im Rahmen dieser Arbeit sollten die direkte Extrahierbarkeit und die Eigenschaften der daraus isolierten Polysacchariden des Buchenholzes untersucht werden. Dabei wurden folgende Ziele vorgenommen:

- Die Polyosen sollen in möglichst natürlichem Zustand gewonnen und deren organisch-chemische Zusammensetzung untersucht werden, um durch Vergleiche mit den nach Standard-Methode (nach der Delignifizierung aus Holocellulosen) gewonnenen Polyosen unser Wissen über die Wirkungen der Delignifizierung zu erweitern.

- Es soll geprüft werden, ob aus einer solchen mit Alkali vorbehandelten Holzsubstanz bei milden Delignifizierungsbedingungen die Holocellulose schonend und mit geringerem Restligningehalt dargestellt werden kann.

- Eine solche Holocellulose sollte weiteruntersucht werden, ebenso wie die bisherigen Holocellulosen aus den modifizierten Delignifizierungen, deren Ausgangsmaterial jedoch mit Äthanol-Benzol extrahiertes, nicht mit der Alkali vorbehandeltes Buchenholz ist, um anhand möglicher Unterschiede weitere Informationen über die Änderungen der holzchemischen Struktur der Buche während der Delignifizierung zu gewinnen.

Der Netzplan für diese zweite Stufe der Arbeit wurde daher auf diese Ziele hin aufgestellt (Abbildung 48).

5.6.2. Gewinnung der Rückstände und Extrakte

McDonald (1952) isolierte die Buchenholzpolyosen in einer Ausbeute von 8,2 % durch direkte Extraktion mit wäßrigen NaOH-

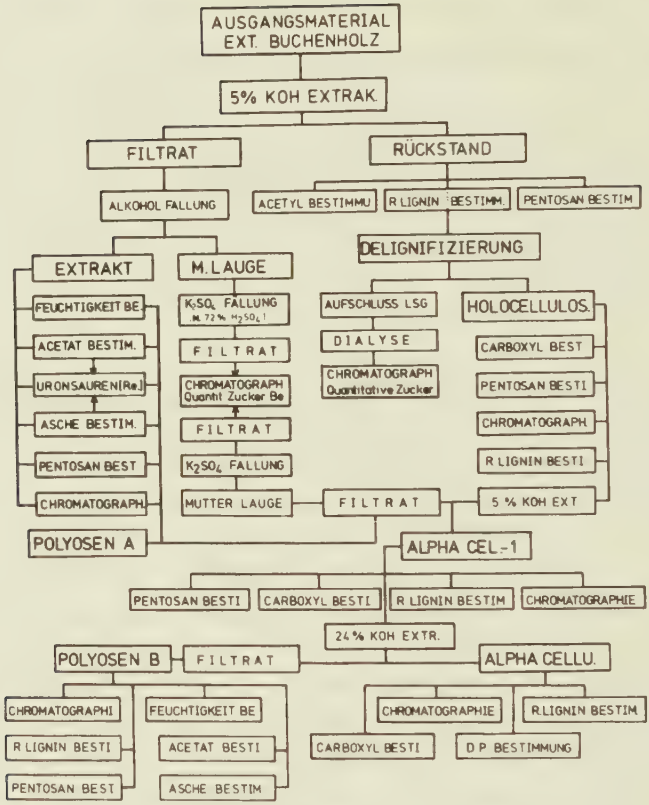


Abbildung 48. Netzplan für die direkte Extraktion des Buchenholzes und weitere Untersuchungen

Lösungen. Kürschner und Karacsanyi (1961) erhielten die höchste Ausbeute (23,49 %) bei Raumtemperatur nach einer 672 stündigen Behandlung mit 4 % iger NaOH.

Bei den Versuchen wurde davon ausgegangen, die Bedingungen der Standard-Extraktion-Methode mit Kalilauge einzuhalten, um so Vergleiche mit den früheren Ergebnissen zu ermöglichen. Die Behandlungsdauer wurde außerdem auf 2 Tage verlängert, um die Erhöhung der Ausbeute an Extrakt mit der Dauer zu prüfen.

Die Ergebnisse der direkten Extraktionen sind der Tabelle 37 zu entnehmen.

Tabelle 37. Ergebnisse der direkten Extraktionen des Buchenholzes

Behandlung	Behandlungsdauer (h)	Rückstand Ausbeute (%)	Säureunlös. lig. im Rückstand (%)	Extrakt-Ausbeute (%)
5 % KOH-Extr.	2	84,4	-	9,0
anschließend				
24 % KOH-Extr.	2	81,1	19,8	3,1
5 % KOH-Extr.	48	81,8	18,8	12,0

Durch eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 2 Tage lassen sich noch zusätzlich 3 % der Polyosen isolieren. Dabei geht etwas mehr Lignin in Lösung. Auf eine anschließende 24 % ige KOH-Extraktion wurde hier zur Schonung der Holzsubstanz verzichtet. Außerdem ist anzunehmen, daß höchstens einige Prozent Extrakt mehr zu gewinnen wären, da ja selbst eine nach 2 stündiger 5 % iger Kalilauge-Extraktion erfolgte 24 % ige KOH-Behandlung nur bis rund 3 % als Extrakt auflösen konnte. Zusätzlich deutet die braune Farbe der Fällung nach 24 % iger KOH-Behandlung darauf hin, daß es sich dabei um reichlich mit Lignin verunreinigte Polyosen handelt. Bei eingehenden Untersuchungen an den Mutterlaugen nach 2-tägiger Behandlung stellte sich heraus, daß das durch Alkali-Extraktion gelöste Lignin im gewissen Maße in alkoholischen Mutterlaugen löslich bleibt. Eine der entsprechenden Verunreinigung der Fällung war deshalb nicht festzustellen.

Die Rückstände wurden auf schonende Weise unter den Bedingungen der Behandlung Nr. 3 (50°C/5h/1,896) delignifiziert. Es wurde davon ausgegangen, daß sich diese bis zur Hälfte von Polyosen und etwas von Lignin befreiten Rückstände viel leichter delignifizieren liessen. Die Werte der Bestimmungen sind in der Tabelle 38 zusammengestellt.

Tabelle 38. Schonende Delignifizierung der Rückstände unter den Bedingungen 50°C/5h/1,896 (Werte bez.auf Ausgangsmaterial)

Vorbehandlung	Ausgangs-material	Lignin in Ausg.mat. (%)	Holocel. Ausbeute (%)	Säureunlös.Lig. in Holo. (%)	Summenbilanz (%)
-	Buchenholz	22,2	94,2	9,4	107,0
2 h 5% KOH + 2 h 24% KOH	Rückstand	24,4	83,5	7,6	100,3
2 d 5% KOH	Rückstand	23,0	83,8	7,0	99,8

Bei der Delignifizierung des Buchenholzes unter den Bedingungen 50°C/5h/1,896 ist ein Überschuß von 7 % in der Summenbilanz festzustellen. Den vorherigen Untersuchungen (Kapitel: 5.3.1.1) ist zu entnehmen, daß sich hierbei hauptsächlich um säurelösliches Lignin handelt, dessen nicht Berücksichtigung bei der Summe zu den Überbilanzen führt. Bei den Delignifizierungen der Rückstände entstehen sicher auch säurelösliche Ligninanteile in Holocellulosen. Könnten sie zur Summierung herangezogen werden, so wären wahrscheinlich die Bilanzen unter 100 % ausgefallen, was für den Schonungsgrad der Delignifizierung unter diesen Bedingungen ein gutes Kriterium darstellen würde. Hier sollte auf dieses Problem nicht mehr eingegangen werden, da sich sowieso die Holocellulosen mit ihrem hohen säureunlöslichen Restligninanteil selbst für weitere Untersuchungen nicht geeignet erweisen. Jedoch ist der säureunlösliche Ligningehalt der Holocellulosen aus den Rückständen weniger als der der Holocellulose aus Holz. Da außerdem die Rückstände mehr Lignin enthalten, als das Holz, müßte bei ihren Delignifizierungen viel mehr Lignin entfernt worden sein. Dies all deutet auf eine leichtere Delignifizierbarkeit des mit Alkali-extrahierten Holzes hin. Dies scheint bei dem Rückstand nach 2-tägiger Alkali-Behandlung etwas mehr der Fall zu sein. Für die weiteren Untersuchungen wurde dieser Rückstand als Ausgangsmaterial ausgewählt. Außerdem könnte sich das Auslassen der 24 % igen KOH-Extraktion schonend auf die Restandteile in diesem Rückstand auswirken.

5.6.3. Untersuchungen an Alkali-extrahiertem Holz (Rückstand), Extrakt und Mutterlaugen nach der direkten Extraktion

Die Ergebnisse der nach dem Netzplan (Abbildung 48) durchgeführten Versuche finden sich in der Tabelle 39.

Tabelle 39. Die 2-tägige direkte Alkali-Extraktion des Buchenholzes und die einzelnen Bestimmungen im Alkali-extrahierten Holz (Rückstand), Extrakt und in Mutterlaugen

a

Alkali-extrahiertes Holz (%)	Extrakt (%)	in Mutterlauge löslich (%)	Acetyl im Holz (%)	Summe (%)
81,8	12,0	2,9	4,8	101,5

b

Ausgangsmaterial	Einzelne Bestimmungen	bezogen auf Ausgangsmat. (%)	bezogen auf extr. Holz (%)
Rückstand	Lignin(Klason)	23,0	18,8
	Acetyl	0,4	0,3
	Pentosan	12,3	10,1
Extrakt	Nicht hydrolysiert. Rückstand	4,0	0,3
	COOH (mM)*	(53,8)	(6,5)
	Pentosan	83,9	10,1
M-Lauge	Acetyl	63,8	5,1
	Säurelöslich	13,1	1,05
	Säureunlöslich	23,0	1,84
	Insgesamt	36,3	2,9

* in 100 g auf Ausgangsmaterial bzw. Holz bezogen

Aus den Tabellen geht hervor, daß sich die Hälfte der Pentosane nach 2-tägiger Alkali-Behandlung isolieren lassen. Eine Pentosan-Summe von 20,2 % stimmt mit dem Pentosan-Gehalt des Holzes von 20,6 % recht gut überein.

Nach den Untersuchungen von Jayme und Hahn (1960) läßt sich der Galacturonsäure-Anteil durch direkte Alkali-Behandlung des Buchenholzes mit NaOH vollständig auflösen, während gewisse Teile der Glucuron- und 4-O-Methylglucuronsäure im Rückstand verbleiben. Nimmt man diese Feststellung auch für die KOH-Behandlung in unserem Fall als gültig an, so müßte sich die Galacturonsäure entweder im Extrakt oder in alkoholischer Mutterlauge befinden. Wenn die Galacturonsäure bei der Fällung ausgefällt worden wäre, so müßte sie den Uronsäuregehalt des Extraktes erhöhen. Jedoch ergeben die Bestimmungen der Carboxylgruppen im Extrakt über K_2SO_4 und Acetat ungefähr den gleichen Wert, der dem der 4-O-Methylglucuronsäure entspricht (7,2 mM COOH- an 4-O-Methylglucuronsäure gegenüber 6,5 mM nach der Bestimmungsmethode über K_2SO_4 und Acetat in 100 g Extrakt). Daher ist vermutlich die während der Kalilauge-Behandlung in Lösung gegangene Galacturonsäure in Mutterlauge löslich, und nicht zu erfassen. Würde sie auch bei der Summierung in der Tabelle 39 a mitkalkuliert, so müßte sich die Überbilanz von 101,5 % noch etwas erhöhen.

Es läßt sich nachweisen, daß wahrscheinlich die gesamten Acetylgruppen bei einer solchen direkten Alkali-Extraktion in Lösung gehen. Die Bestimmung der Acetylgruppen in der Mutterlauge erfolgte daraufhin nach einer eigenen Methode. Die Abweichung des Acetylgehalts der Mutterlauge von dem des Holzes (5,1 % - 4,8 % = 0,3 %) sowie die zu bestimmende Acetylmenge im Rückstand (0,3 %) sind wahrscheinlich aus methodischen Fehlern zustandegekommen.

Aus den Mutterlaugen lassen sich 1,84 % säureunlösliche, 1,05 % säurelösliche Substanzen isolieren. Die säurelöslichen Substanzen wurden spektralphotometrisch und chromatographisch untersucht. Wie aus der Abbildung 49 zu ersehen ist, hat ihr Spektrum zwei Maxima bei 205 und 278 nm, welche die Anwesenheit von Ligninabbauprodukten nachweisen.

Die Zuckerbestimmungen der einzelnen Fraktionen (Alkali-extrahiertes Holz, Extrakt und Mutterlauge) wurden chromatographisch durchgeführt. Die Abbildungen 50,51,52 stellen die Chromatog-

ramme der einzelnen Fraktionen dar. Die Angaben finden sich in Tabelle 40 und wurden außerdem in der Abbildung 53 graphisch dargestellt.

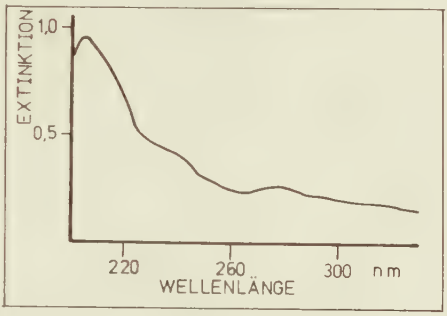


Abbildung 49. UV-Spektrum aus der Mutterlauge isolierten Substanzen

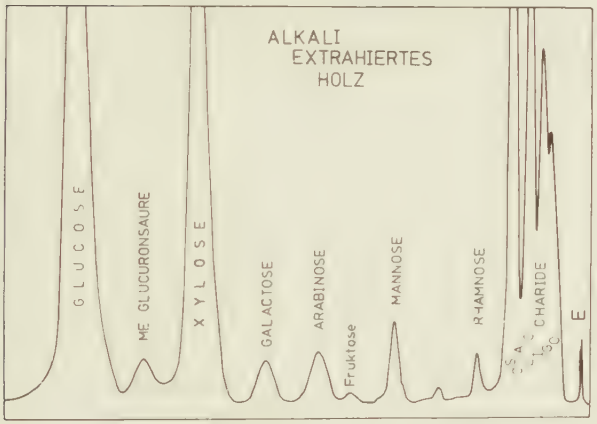
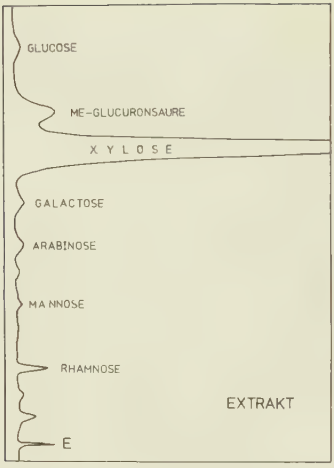


Abbildung 50. Chromatographische Aufzeichnung der einzelnen Zucker im Alkali-extrahierten Holz (Rückstand)



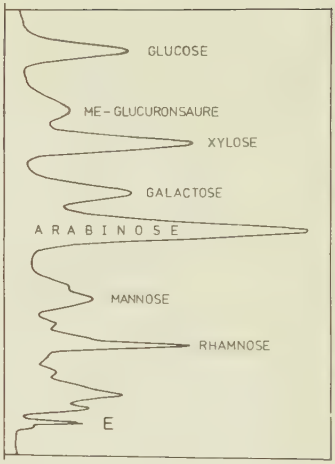


Abbildung 51,52 Chromatographische Aufzeichnung der Zucker im Extrakt (links) und in der Mutterlauge (rechts)

Tabelle 40. Einzelne Zuckerwerte der Fraktionen (Alkali-extrahiertes Holz, Extrakt und Mutterlauge)

Zucker	AEH bezogen auf AEH (%)	AEH bezogen auf Holz (%)	Extrakt bezogen auf Extr. (%)	Extrakt bezogen auf Holz (%)	M-Lauge bez. auf Holz (%)	Holz (%)
Rha	0,5	0,4	0,94	0,11	0,003	0,5
Ara	1,0	0,8	0,44	0,05	0,007	0,9
Man	1,2	1,0	0,37	0,04	0,002	1,0
Gal	1,6	1,3	1,65	0,20	0,007	1,5
Xyl	11,0	9,0	80,0	9,6	0,004	19,2
M-GluU	1,6	1,4	11,5	1,38	0,002	2,8
Glu	54,7	44,8	0,57	0,07	0,007	45,0
Säureunl. Lig. bzw. NHR	23,0	18,8	4,0	0,48	1,84	22,2
Summe	94,6		99,5			

AEH: Alkali-extrahiertes Holz (Rückstand), Rha: Rhamnose, Man: Mannose, Ara: Arabinose, Gal: Galactose, Xyl: Xylose, M-GluU: 4-O-Methylglucuronsäure, Glu: Glucose, NHR: Nicht hydrolysierter Rückstand

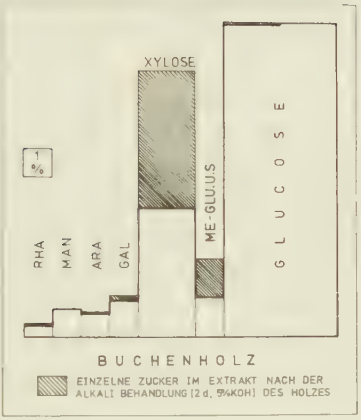


Abbildung 53. Graphische Darstellung der Zucker in Holz, alkali-extrahiertem Holz und Extrakt

Eine gute Übereinstimmung der einzelnen Zuckerwerte sowie des Ligningehaltes von Extrakt, Rückstand und Mutterlauge mit denen vom Holz ist in der Tabelle 40 festzustellen. Der gesamte Xylan-Gehalt von Extrakt und Rückstand ist zwar etwas geringer als der im Holz (19,2 - 9,0 - 9,6 = 0,6 %). Der kleine Unterschied liegt jedoch im Genauigkeitsbereich bei diesen Bestimmungen.
Dem Vergleich der einzelnen Werte ist zu entnehmen, daß die Polysaccharide mit Ausnahme der 4-O-Methylglucuronoxylan hauptsächlich im Rückstand erhalten bleiben. Galactose, Rhamnose und Arabinose gehen in geringen Mengen in Lösung.

Während der direkten Extraktion werden nur etwas mehr als die Hälfte des Xylans aus dem Buchenholz isoliert. Damit besteht der Extrakt hauptsächlich aus reinem 4-O-Methylglucuronoxylan. Das Mol-Verhältnis zwischen Xylose- und 4-O-Methylglucuronsäure-Einheiten liegt sowohl im Rückstand als auch im Extrakt bei 10 : 1 .

In der Mutterlauge sind nur unbeträchtliche Mengen einzelner Zucker löslich geblieben (insgesamt 0,032 % auf das Holz). Außerdem ist die Galacturonsäure in der Mutterlauge dünnschichtchromatographisch nachzuweisen.

5.6.4. Die schonende Delignifizierung des Alkali-extrahierten Holzes

Wie aus der Tabelle 38 hervorgeht, wird die Delignifizierbarkeit der Holzsubstanz nach der Entfernung von etwa der Hälfte der Pentosane etwas erhöht. Trotzdem läßt die modifizierte, milde Delignifizierung Nr. 3 (50°C/5h/1,896) noch erhebliche Mengen an Restlignin in der Holocellulose zurück. Hier wurde deshalb der Rückstand nach 2-tägiger Alkali-Vorextraktion unter früher festgelegten schonendsten Bedingungen (Nr. 5) delignifiziert. Die auf Alkali-extrahiertes Holz bezogenen Werte sind in der Tabelle 41 zusammengestellt.

Tabelle 41. Holocellulose-Ausbeute, bzw. Summenbilanz nach der Delignifizierung des Alkali-extrahierten Holzes (AEH)

Bedingungen t / T / Cl °C/ d / g	Lignin im AEH (%)	Holocel. Ausbeute (%)	Säureunlös. Lig. in Holo (%)	Summe (%)
30/4 d/3,792	23,0	73,6	1,3	95,3

Nach der Delignifizierung ergibt sich eine Summe von 95,3 % mit säureunlöslichem Lignin. Die Berücksichtigung der säurelöslichen Ligninanteile würde das Defizit noch vergrößern. Auf den ersten Blick könnte dieser Fehlbetrag als Verluste an Polysacchariden angesehen werden.

Sowohl die vergleichsweise durchgeführten Pentosanbestimmungen und quantitative-chromatographische Zuckerbestimmungen im Alkali-extrahierten Holz, in den Holocellulosen und Polyosen, als auch die Untersuchungen an $NaClO_2$-Aufschlußlösungen zeigten, daß Verluste an Polysacchariden bei dieser Delignifizierung anscheinend in etwa gleicher Höhe eintreten, wie bei der des extrahierten Holzes (ca. 2 % des Holzes). Andererseits müßten hier auch Verluste an Glucuronsäure in Betracht gezogen werden. Trotz der Berücksichtigung all dessen läßt sich ein Defizit von rund 5 % nicht ganz erklären.

Es ist dann denkbar, daß eine Zunahme am Alkali-extrahierten Holz (Rückstand) bei der KOH-Behandlung entstanden ist. Eine Überbilanz von 101,5 % in der Tabelle 39 a deutet schon allein darauf hin.

Die Summe der einzelnen Zucker und des zu bestimmenden Lignins im Alkali-extrahierten Holz ergibt 94,6 (Tabelle 40). Dazu kommt zwar auch noch ein Glucuronsäure-Anteil, dessen Wert im Holz mit 1,5 % angegeben ist, und im gewissen Maße bei der direkten Alkali-Extraktion des Holzes zurückbleibt (Jayme und Hahn, 1960). Jedoch ist der Rest von ca. 4 % auf die nicht bestimmbaren Substanzen zurückzuführen, die mit einer möglichen Zunahme des Holzes während der Alkali-Behandlung zusammenhängen können.

Als Beitrag zur Erklärung dieses Problems wurde im Alkali-extrahierten Holz Sulfat-Asche in Höhe von 1,7 % (bez. auf AEH oder 1,4 % bez.auf Holz) bestimmt. Es ist aus den vorherigen Untersuchungen bekannt, daß während der Alkali-Extraktion K-Kationen an die Carboxylgruppen der Uronsäuren gebunden werden. Ausgehen von ca. 3 % Uronsäuren im AEH läßt sich eine Zunahme des Holzes von 0,6 % aufgrund des an Carboxylgruppen gebundenen Kaliums errechnen. Diese Kaliummenge würde daher 1,3 % K_2SO_4 ergeben.

Andereseits kommt es vermutlich zu einer Zunahme am Lignin bei der Alkali-Behandlung. Entsteht dann ein zugenommenes Alkali-Lignin im AEH, so ist es wahrscheinlich nicht in der originalen Höhe zu bestimmen, da es bei der Schwefelsäure-Hydrolyse wieder abgebaut wird. Deshalb entspricht der bestimmbare Ligninanteil am Rückstand von 23,0 % (bzw. 18,8 % auf das Holz) genau dem Wert, der nach Ausrechnung im AEH verbleiben muß (22,2 - 0,5 - 2,9 = 18,8 % s. auch Tabelle 39 a,b).

5.6.4.1. Untersuchungen an Aufschlußlösungen

Für die Trennung der Polysaccharide in der Aufschlußlösung der $NaClO_2$-Delignifizierung hat sich die Dialyse-Methode bewährt (Wegener, 1975). Die aufgelösten Polysaccharide sowohl

in Aufschlußlösungen der Delignifizierung des Alkali-extrahierten Holzes als auch in Aufschlußlösungen der Holz-Delignifizierung (ohne Alkali-Vorextraktion) wurden chromatographisch bestimmt und in der Tabelle 42 angegeben.

Tabelle 42. Einzelne Zucker aus Aufschlußlösungen

Ausgangsmaterial	Rha (%)	Man (%)	Ara (%)	Gal (%)	Xyl (%)	M-GluU (%)	Glu (%)	Summe (%)
H o l z	0,02	0,02	0,22	0,20	0,36	0,06	0,30	1,18
AEH (2 d 5 % KOH Ext.)	0,07	0,04	0,30	0,44	0,11	0,03	0,24	1,23

Rha:Rhamnose, Man:Mannose, Ara:Arabinose, Gal:Galactose, Xyl:Xylose, M-GluU:4-O-Methylglucuronsäure, Glu:Glucose, AEH:Alkali-extrahiertes Holz (Werte bezogen auf Ausgangsmat.)

Die Abbildungen 54,55 zeigen die chromatographischen Aufzeichnungen der einzelnen Zucker aus Aufschlußlösungen und ermöglichen einen ungefähren Vergleich.

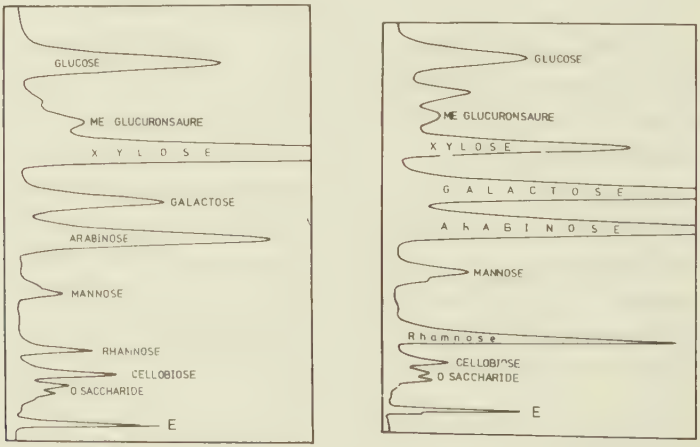


Abbildung 54,55 Chromatogramme der einzelnen Zucker aus Aufschlußlösungen nach der Delignifizierung des Holzes (links) und Alkali-extrahierten Holzes (rechts)

Mit Ausnahme des 4-O-Methylglucuronoxylans erleiden die anderen Polyosen etwas stärkere Verluste bei der Delignifizierung des Alkali-extrahierten Holzes als bei der des Holzmehls. Aus einem Vergleich der Tabelle 42 mit früheren chromatographischen Untersuchungen an Holocellulose (30°C/4d/3,79%, Tabelle 36) ist zu schließen, daß bei der Isolierung der Substanz aus Aufschlußlösungen durch Dialyse mit Verlusten an Polyosen zu rechnen ist. Das wird noch deutlicher gezeigt durch einen Vergleich der aufzufangenden Zuckermengen aus Aufschlußlösungen mit denen der Holocellulose und Alkali-extrahierten Holzes s. Tabelle 43b). Wahrscheinlich treten etwas mehr Verluste an Polyosen während der Delignifizierung Alkali-extrahierten Holzes deshalb ein, weil ihre Struktur durch eine Voralkali-Extraktion gelockert ist. Immerhin ist der Tabelle 42 zu entnehmen, daß die gesamten Verluste in beiden Fällen mit ca 1,2 % gleich groß sind.

Für den größten Teil der Verluste an Glucose wurde vermutet, daß dieser möglicherweise aus Cellulose des Holzes mit sehr kleinen Teilchengrössen stammt, die beim Abfiltrieren der Aufschlußlösung durch Frittenporen durchgehen. Bei der Hydrolyse der aus Aufschlußlösungen isolierten Substanzen mußte daher 77 %ige Schwefelsäure angewendet werden, um diese Cellulose völlig abbauen zu können. Da die Chromatogramme in Abbildungen 54 und 55 aus den Hydrolysaten mit 72 %iger H_2SO_4 stammen, sind hier Oligosaccharide aus Cellulose zu sehen.

5.6.4.2. Chromatographische Untersuchungen an Holocellulose aus Alkali-extrahiertem Holz und ihren Fraktionen*

Die chromatographisch ermittelten einzelnen Zuckerwerte der Holocellulose (A), Alpha-Cellulose-1 (A), Polyosen A (A), Alpha-Cellulose (A) und Polyosen B (A) sind in den Tabellen 43 a und b zusammengefaßt.

* Um die Verwechslung mit den Holocellulosen bzw. ihren Alpha-Cellulosen und Polyosen aus Holz zu vermeiden, wurden die Holocellulose und ihre Fraktionen (Polyosen, Alpha-Cellulosen) aus dem Alkali-extrahierten Holz mit dem Symbol "(A)" versehen.

Die Werte in der Tabelle 43 a beziehen sich auf die jeweiligen Ausgangssubstanzen und in der Tabelle 43 b auf das Alkali-extrahierte Holz, um eine bessere Verfolgung der Unterschiede zwischen den Stufen zu ermöglichen.

Zur Veranschaulichung der Verteilung einzelner Zucker in Alkali-extrahiertem Holz, Holocellulose (A) und ihren Fraktionen dienen außerdem die Abbildungen 56, 57, 58, 59, 60 und 61.

Tabelle 43 a und b. Zusammensetzung des Alkali-extrahierten Holzes, daraus gewonnener Holocellulose sowie ihrer Fraktionen

a

	Ausgangssubstanz				
Zucker	Holocell (A) (%)	Poly.A (A) (%)	Alpha-Cel-1 (A) (%)	Poly.B (A) (%)	Alpha-Cel (A) (%)
Rha	0,40	0,77	0,30	0,69	0,20
Man	1,30	0,63	1,51	2,91	1,28
Ara	0,52	1,27	0,40	0,38	0,23
Gal	0,80	1,78	0,75	0,90	0,71
Xyl	15,0	70,0	7,8	78,7	1,6
Pentosan*	16,5	74,3	8,9	82,3	-
M-GluU	2,16	10,7	1,1	11,2	0,23
Glu	74,1	0,76	86,6	3,03	94,0
Restlig. bzw. NHR	1,8	4,8	1,0	1,2	0,94
Säurelös.	1,5	-	-	-	-
Summe	97,6	90,7	99,5	99,0	99,2

b

Zucker	AEH (%)	ASI (%)	Holo (A) (%)	P-A (A) (%)	A-C-1 (A) (%)	P-B (A) (%)	A-C (A) (%)
Rha	0,5	0,07	0,3	0,07	0,20	0,04	0,12
Man	1,2	0,04	1,0	0,05	0,94	0,15	0,74
Ara	1,0	0,30	0,4	0,11	0,25	0,02	0,13
Gal	1,6	0,44	0,6	0,15	0,47	0,05	0,41
Xyl	11,0	0,11	11,1	6,0	4,9	4,1	0,9
M-GluU	1,6	0,03	1,59	0,92	0,69	0,58	0,13
Glu	54,7	0,24	54,5	0,07	54,4	0,16	54,3

* In Summe nicht einbezogen

Zu den Tabellen 43 a und b : Rha:Rhamnose, Man:Mannose, Ara: Arabinose, Gal:Galactose, Xyl:Xylose, M-GluU:Methylglucuronsäure, Glu:Glucose, NHP:Nicht hydrolysierter Rückstand, AEH: Alkali-extrahiertes Holz, ASL:Aufschlußlösung, P-A:Polyosen A P-B:Polyosen B, A-C-1:Alpha-Cellulose-1, A-C:Alpha-Cellulose

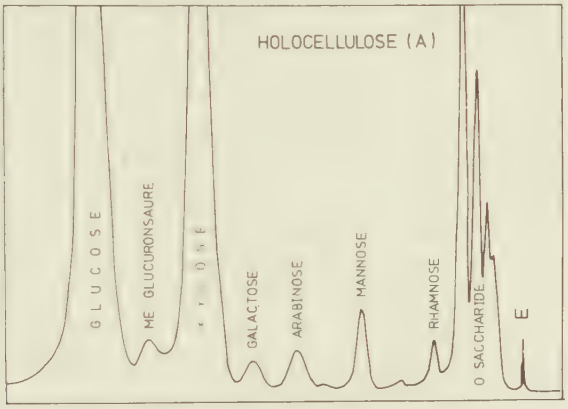
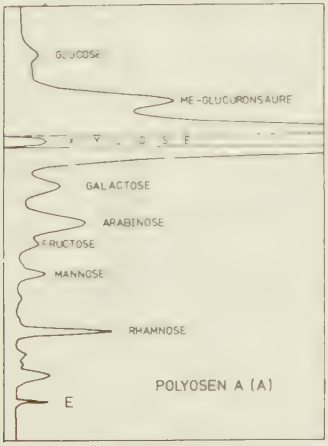


Abbildung 56. Chromatogramm der einzelnen Zucker in der Holocellulose (A) aus Alkali-extrahiertem Holz



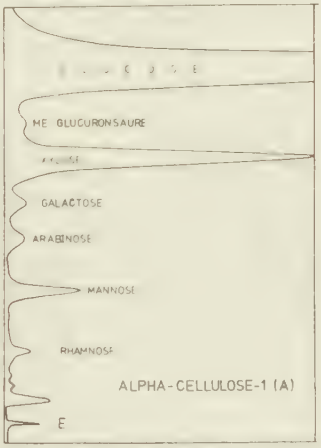


Abbildung 57,58. Chromatogramme der einzelnen Zucker in Polyosen A (A) und Alpha-Cellulose-1 (A)

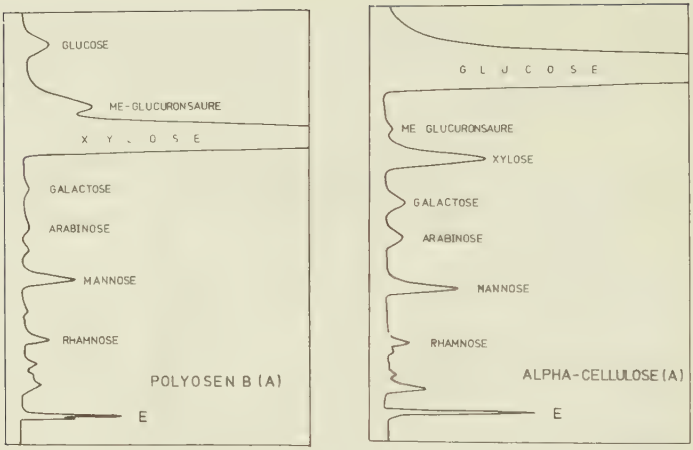


Abbildung 59,60. Chromatogramme der einzelnen Zucker in Polyosen B (A) und Alpha-Cellulose (A)

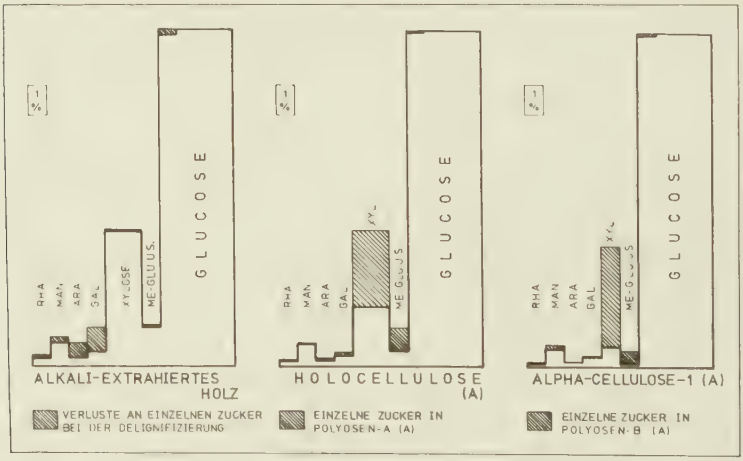


Abbildung 61. Graphische Darstellung einzelner Zucker in Alkali-extrahiertem Holz, Holocellulose (A), Polyosen A (A), Alpha-Cellulose-1 (A), Alpha-Cellulose (A) und Polyosen B (A)

Aus einem Vergleich der Zusammensetzungen von Alkali-extrahiertem Holz und Holocellulose (A) (Tabelle 43 b) geht hervor, daß hierbei mehr Verluste an Polyosen festzustellen sind, als sie aus den Aufschlußlösungen durch Dialyse getrennt wurden. Möglicherweise sind diese erheblichen Unterschiede Dialyse-Verlusten zuzuschreiben. Es ist hier auch auffallend, daß Galactan die Substanz ist, von der bei der Delignifizierung am meisten in Lösung geht. Wahrscheinlich hängt diese Auflösung des Galactans damit zusammen, daß durch mögliche Trennung der an Arabinogalactan gebundenen Galacturonsäure (Kapitel: 3.2.3.) während der Alkali-Vorextraktion eine Lockerung in diesem Molekül entsteht. Deshalb treten hier Hauptverluste an Arabinose und Galactose ein. Bei der Delignifizierung des Buchenholzes unter gleichen Bedingungen erleiden auch Galactose und Arabinose erhebliche Verluste. Immerhin sind sie bei der Delignifizierung von Alkali-extrahiertem Holz doppelt so hoch als beim Holz selbst. Außerdem entstehen während der Delignifizierung des Alkali-extrahierten Holzes Fehlbeträge an Rhamnose und Mannose in unerheblichem Maße.

Wahrscheinlich übersteht das Xylan im Alkali-extrahierten Holz die Delignifizierung fast ohne Verluste. Dies könnte dadurch erklärt werden, daß nach der Auflösung des leichtlöslichen Teils des Xylans bei der Vorextraktion mit 5 %iger KOH ein resistenterer Teil zurückbleibt.

Nach der Tabelle 43 a stehen Xylose- und 4-O-Methylglucuronsäure-Einheiten der Holocellulose aus Alkali-extrahiertem Holz in einem Mol-Verhältnis 10:1, in Polyosen A (A) 9,5:1, in Alpha-Cellulose-1 (A) 10,3:1, Polyosen B (A) 10,2:1, in Alpha-Cellulose (A) 10,1:1. Damit kann das Mol-Verhältnis zwischen Xylose- und 4-O-Methylglucuronsäure-Resten von rund 10:1 auch hier bestätigt werden.

Nach der Berechnung der Carboxylgruppen über K_2SO_4- und Acetat-Bestimmungen in Polyosen A (A) ergibt sich ein Wert von 87,3 mM bez. auf 100 g Polyosen (oder als Glucuronsäure umgerechnet 16,9 %). Zieht man davon den Carboxylgehalt der 4-O-Methylglucuronsäure in Polyosen A (A) ab, so bleiben 31,8 mM COOH-

Gruppen übrig, die nach der Umrechnung in Glucuronsäure 6,2 % ausmachen. Unter Berücksichtigung dieser Menge erhöht sich die Summe der einzelnen Zucker mit nicht hydrolysiertem Rückstand in den Polyosen A (A) (Tabelle 43 a) auf 96,9 %. Andererseits ist diese übriggebliebene Menge an COOH-Gruppen in Polyosen A (A) mit 2,26 mM auf 100 g Holz bezogen sehr viel geringer, als die in Polyosen A aus den früheren Holocellulosen mit rund 10 mM (bez. auf 100 g Holz).

Daraus könnte geschlossen werden, daß wahrscheinlich bei der Delignifizierung Alkali-extrahierten Holzes mit mehr Verlusten an Carboxylgruppen zu rechnen ist, als bei der vom Holz.

Die Bestimmungen der COOH-Gruppen über das gebundene Kalium in Polyosen B (A) ergaben einen Wert von 1,9 mM bez. auf 100 g Holz. Da dieser Wert sogar etwas geringer ist, als der dem Carboxylgehalt der 4-O-Methylglucuronsäure in den Polyosen B (A) entspricht (2,5 mM), ist dann anzunehmen, daß außer 4-O-Methylglucuronsäure die anderen Uronsäuren sowie Gluconsäure in Polyosen B (A) nicht vorhanden sind. Aus den späteren Untersuchungen ergibt sich, daß die COOH-Differenz zwischen Alpha-Cellulose-1 (A) und Alpha-Cellulose (A) recht genau mit der COOH-Menge der 4-O-Methylglucuronsäure in Polyosen B (A) übereinstimmt (Tabelle 47). Daher müßten fast die gesamte durch Alkali-Behandlungen der Holocellulosen zu trennende Glucuronsäure und vielleicht Gluconsäure in Polyosen A oder gelöst in ihrer Mutterlauge vorkommen.

Der Pentosangehalt der einzelnen Fraktionen wurde in der Tabelle 43 a unter Xylose auch angegeben. Die Werte liegen aus vorher erwähnten Gründen etwas höher, als die Summe von Xylose und Arabinose. Eine Korrektur für die Verfälschung durch das aus Uronsäuren entstehende Furfural erfolgte deswegen nicht, weil es sich hier hauptsächlich um einen Vergleich der einzelnen Werte untereinander handelt.

In Polyosen A (A) und Polyosen B (A) kommen Glucose und Mannose in einem Verhältnis von ca 1:1 vor. Nimmt man das Verhältnis zwischen Glucose und Mannose für Glucomannane der Buche zu 1:2 wie bei meisten Laubhölzern an, so muß etwa die

Hälfte der Glucose aus Bruchstücke der Cellulose stammen (insgesamt etwa 0,1 % des Holzes).

Die aus den Mutterlaugen der Polyosen A (A) und Polyosen B (A) isolierten Substanzen enthalten nur Spuren einzelner Zucker. In den unten dargestellten Tabelle 44 wurden als Beispiel die löslich gebliebenen Zucker in der Mutterlauge der Polyosen A (A) zusammengestellt. Werte beziehen sich auf Holocellulose (A).

Tabelle 44. Einzelne Zucker in Mutterlauge der Polyosen A (A)

Rha (%)	Man (%)	Ara (%)	Gal (%)	Xyl (%)	M-GluU (%)	Glu (%)
0,004	Spuren	0,016	Spuren	0,013	Spuren	Spuren

Es sind insgesamt unter 0,1 % der Holocellulose

5.6.5. Weitere Untersuchungen an Holocellulose aus Alkali-extrahiertem Holz und daraus isolierten Fraktionen

5.6.5.1. Untersuchungen an Holocellulose (A)

Nach dem Netzplan wurden in der Holocellulose aus Alkali-extrahiertem Holz Pentosan und Carboxylbestimmungen durchgeführt. Die Holocellulose (A) wurde in zwei Stufen extrahiert. Die erzielten Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen sind in Tabelle 45, 46.

Tabelle 45. Prozentuale Angaben und Summen nach Alkali-Extraktionen der Holocellulose (A)

Holo (A) (%)	Poly.A (A) (%)	Alpha-1 (A) (%)	Summe (%)	Defizit (%)	Poly.B (A) (%)	Alpha (A) (%)	Summe (%)
100,0	11,7	85,4	97,1	-2,9	7,1	78,5	85,6

Tabelle 46. Die einzelnen Bestimmungen in Holocellulose (A)

Einzelne Bestimmungen	bezogen auf Holocellulose (%)	bez.auf Alkali-extr.Holz (%)	bezogen auf H O L Z (%)
Ausbeute	100,0	73,6	60,2
Säureunlös. Restlignin	1,8	1,3	1,1
Pentosan	16,5	12,2	9,9
Carboxyl*	(28,9)	(21,3)	(17,4)

* Als mM bez. auf 100 g Holocellulose (A), Alkali-extrahiertes Holz oder Holz

Durch Pentosanbestimmung in Holocellulose läßt sich die Beständigkeit des Xylans im Alkali-extrahierten Holz gegenüber der $NaClO_2$-Behandlung bestätigen. Der Pentosangehalt der Holocellulose (A) unterscheidet sich von dem des Alkali-extrahierten Holzes fast nicht (Pentosangehalt im Alkali-extrahierten Holz = 12,3 %).

Der Carboxylgehalt der Holocellulose aus Alkali-extrahiertem Holz ist sehr viel kleiner im Vergleich zu dem der Holocellulosen aus dem Holz mit rund 40 mM (s. Tabelle 30). Berücksichtigt man die Carboxylgruppen der vorhergelösten 4-O-Methylglucuronsäure im Xylan des Extraktes, so erhöht sich der Carboxylgehalt auf 24,6 mM bez. auf 100 g Holz (17,4 mM in Holocellulose (A) + 7,2 mM im Extrakt = 24,6 mM). Dennoch ist dieser Wert um 15 mM geringer als der Carboxylgehalt in den früheren Holocellulosen. Dieser Fehlbetrag kommt wahrscheinlich einmal durch die Auslösung der Uronsäuren (insbesondere Galacturonsäure) während der Alkali-Vorextraktion und der anschließenden $NaClO_2$-Delignifizierung zustande. Außerdem sollte auch hier auf die möglichen methodischen Fehler hingewiesen werden.

Nach der Summierung der Ausbeuten an Polyosen A (A) und Alpha-Cellulose-1 (A) ist ein Defizit von 2,9 % festzustellen (Tabelle 45). Aus alkoholischen Mutterlaugen der Polyosen A (A) wurden die Schwefelsäurelöslichen und -unlöslichen Substanzen

insgesamt in Höhe von 1,8 % auf Holocellulose (A) erfaßt (Säurelöslich = 1,21 %, säureunlöslich = 0,6 %). Der säurelösliche Teil muß aufgrund der chromatographischen und spektrometrischen Untersuchungen hauptsächlich den Ligninabbauprodukten zugeschrieben werden. Dadurch wird das Defizit nach der ersten Stufe um 1,8 % kleiner.

5.6.5.2. Carboxylbestimmungen in Alpha-Cellulose-1 (A) und Alpha-Cellulose (A)

Die Tabelle 47 stellt die Ergebnisse der Carboxylbestimmungen dar. Bezieht man die Mengen auf das Holz (Spalte 3), so ordnen sie sich zwischen den Mengen der früheren Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulose aus Holocellulosen der Delignifizierung Nr. 2 und 4 (s. Tabelle 30). Der Abfall des Carboxylgehaltes von Holocellulose (A) auf Alpha-Cellulose-1 (A) ist um 3 mM größer, als der in Polyosen A (A) zu bestimmen war (9,21 - 6,20 = 3,01 mM auf 100 g Holz bezogen). Dies führt zu der Annahme, daß einmal alle Carboxylgruppen in Polyosen A (A) nicht erfaßt werden könnten. Es sollte auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, daß die Carboxylgruppen in Form von Uronsäuren in der Mutterlauge der Polyosen A (A) löslich geblieben sind. Jedoch ist diese Menge so klein, daß hierbei eine weitere Untersuchung nicht erfolgt hat.

Während der bestimmbare Carboxylgehalt an Polyosen B (A) etwas klein ausgefallen ist (1,85 mM), stimmt der Carboxylanteil der 4-O-Methylglucuronsäure in Polyosen B (A) mit der COOH-Differenz zwischen Alpha-Cellulose-1 (A) und Alpha-Cellulose (A) recht gut überein (2,56 bzw. 3,50 mM).

5.6.5.3. DP-Bestimmungen in Holocellulose (A), Alpha-Cellulose-1 (A) und Alpha-Cellulose (A)

Die DP-Bestimmungen wurden auch an Holocellulose (A) und Alpha-Cellulose-1 (A) vorgenommen. Da die acetonunlöslichen Nitrate hauptsächlich aus Carboxylgruppen an Uronsäuren (Snyder und Timell, 1955) bzw. in Cellulose (Virkola, 1958) hergeleitet werden, sollte die Entfernung des größten Teils dieser

Tabelle 47. Ergebnisse der Carboxylbestimmungen in Holocellulose (A), Alpha-Cellulose-1 (A) und Alpha-Cellulose (A)

Ausgangs-substanz	COOH (mM) in 100 g Ausgangs-substanz	COOH (mM) in 100 g Holz	COOH-Differenz zwischen Fraktionen (mM)*	COOH in Polyosen (mM)*	COOH der M-GluU in Polyosen (mM)*
Holo (A)	28,90	17,40	9,21	6,20 (P-A)	3,94 (P-A)
A-C-1 (A)	15,92	8,19	2,56	1,85 (P-B)	2,50 (P-B)
A-C (A)	11,91	5,63			

* auf 100 g Holz bezogen

Abkürzungen: M-GluU: 4-O-Methylglucuronsäure, Holo: Holocellulose, A-C-1: Alpha-Cellulose-1 A-C: Alpha-Cellulose, P-A: Polyosen A (A), P-B: Polyosen B (A)

Substanzen während der Alkali-Vorextraktion die acetonunlöslichen Anteile in Cellulosenitrat erheblich vermindern. Außerdem wurde aufgrund früherer Beobachtungen die Abnahme an DP der Substanzen in einem zeitlichen Abstand von 5 Monaten verfolgt. Die Ergebnisse finden sich in der Tabelle 48.

Tabelle 48. Ergebnisse der DP-Bestimmungen

Substanz	Acetonunlös. Anteil (%)*	DP Februar 1976	DP Juli 1976	DP Abnahme
Holocellulose (A)	7 - 8	2740	2570	170
Alpha-Cel-1 (A)	3 - 4	2500	2040	460
Alpha-Cel (A)	0,1-0,5	2080	1690	390

* Bezogen auf Cellulosenitrat-Einsatz

Aus der Tabelle 48 ist ersichtlich, daß durch Alkali-Behandlung der DP der Cellulose abnimmt. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit dieser Bestimmungen kann man annehmen, daß die Erniedrigung des DP bei der zweiten Alkali-Behandlung etwa doppelt so groß ist, wie bei der ersten. Die frische Alpha-Cellulose (A) hat hier wieder einen DP-Wert von ca. 2000.

Wahrscheinlich müßte der DP-Wert der Holocellulose aus Holz noch etwas höher liegen, als der DP der Holocellulose aus Alkali-extrahiertem Holz. Da die zweite einer Alkali-Vorextraktion ausgesetzt ist, könnte eine erste Abnahme an DP der Cellulose nach der Alkali-Behandlung erwartet werden.

Die Werte, die sich nach einem 5 monatlichen Abstand ergaben, zeigen, daß der DP der Alpha-Cellulose-1 (A) und Alpha-Cellulose (A) schneller abnimmt, als der der Holocellulose (A). Wie im früheren Kapitel (5.4.6.) erwähnt wurde, müssen für den zeitabhängigen Abbau der Cellulose die Alkali-Behandlungen verantwortlich gemacht werden. Ob und inwieweit in den anderen Holocellulosen aus dem Holz ein zeitlicher Abbau der Cellulose auch stattfindet, wurde hier nicht weiteruntersucht.

5.7. Diskussion der direkten Extraktion des Buchenholzes und der weiteren Untersuchungen an isolierten Substanzen

Durch die zweitägige direkte Extraktion mit 5 %iger KOH lassen sich ungefähr die Hälfte der Pentosanen (hauptsächlich Xylan und Arabinose aus Arabinogalactan) bzw. nur etwas mehr als die Hälfte an 4-O-Methylglucuronoxylan des Buchenholzes isolieren. Eine zeitliche Verlängerung der Behandlung scheint nicht angebracht zu sein, da sich bereits nach 2 Stunden der größte Teil der Polyosen auflösen.

Da die Ausgangssubstanz, das extrahierte Buchenholz, zuvor keiner delignifizierenden Behandlung und somit auch keiner Wirkung der $NaClO_2$-Lösung ausgesetzt ist, sollten sich die zu isolierenden Polyosen noch weitgehend in ihrem nativen Zustand befinden. Ein Mol-Verhältnis von 10 : 1 zwischen Xylose- und 4-O-Methylglucuronsäure-Einheiten im Extrakt ist ein gutes Kriterium für ein unverändertes Buchenholzxylan.

Die Isolierung von ungefähr der Hälfte der Buchenholzpolyosen durch direkte Vorextraktion wirkt sich für die Entfernung des Lignins mit angesäuerter $NaClO_2$-Lösung günstig aus. So ist es gelungen, unter den früher festgelegten schonendsten Bedingungen den säureunlöslichen Restligninanteil in Holocellulose (A) bis auf 1,8 % zu erniedrigen. Der gesamte Restligningehalt (säureunlöslich + säurelöslich) in dieser Holocellulose (A) dürfte höchstens um 3,5 % bez. auf Holocellulose (A) betragen:

In Mutterlauge von Polyosen A (A)	= 1,8 %
Nicht hydrolysierter Rückstand in Polyosen A (A)	= 0,6 %
Nicht hydrolysierter Rückstand in Alpha-Cel.-1(A)	= 0,9 %
I n s g e s a m t	= 3,3 %

oder 2,1 % bez. auf Holz. Das bedeutet, daß 90,5 % des gesamten Lignins entfernt werden konnten, ohne wesentliche Schäden an den Polysacchariden zu verursachen.

Abgesehen von einigen Prozent Glucomannan und Arabinogalactan besteht der Polysaccharid-Anteil des Buchenholzes aus 4-O-

Methylglucuronoxylan und Cellulose (s. Abbildung 39). Sowohl aus der direkten Extraktion als auch aus der Fraktionierung der Holocellulose (A), die durch Delignifizierung des Alkali-extrahierten Holzes dargestellt wird, lassen sich dann Substanzen gewinnen, die sich in ihrer Zusammensetzung einheitlich erweisen. Der Extrakt besteht zu 91 % aus 4-O-Methylglucuronoxylan, die Polyosen A (A) und Polyosen B (A) setzen sich aus 81 % bzw. 90 % aus 4-O-Methylglucuronoxylan zusammen. Es verbleibt schließlich eine Alpha-Cellulose (A), welche Glucose (aus Cellulose) in einer Höhe von 94 % enthält.

Durch stufenweise Trennung in noch einheitlichere Kohlenhydratenkomplexe konnten noch glaubwürdige Angaben über die Verteilung der Bestandteile des Buchenholzes angegeben werden. Somit wurden frühere Ergebnisse in Bezug auf die Zusammensetzung der einzelnen Zucker im gewißen Maße bestätigt. Dies ist wichtig, wenn man bedenkt, daß in der Holzchemie bestimmte Anhaltspunkte in der Zusammensetzung des Holzes notwendig sind, um die Verbesserungsrichtungen der Methoden zur Isolierung und Bestimmung der weiteren Anteile festzulegen.

5.8. Gesamtbeurteilung zur Frage der Isolierung der Hauptbestandteile aus Buchenholz

Hinsichtlich der schonenden Isolierung seiner Bestandteile wurde in dieser Arbeit das Buchenholz in drei Hauptrichtungen untersucht:

1) Die Entfernung des Lignins auf schonende Weise mit hydrotropen Aufschlußmitteln und Gewinnung der Polysaccharide als Rückstand

2) Die Entfernung des Lignins durch modifizierte $NaClO_2$-Delignifizierung und Darstellung der Holocellulose als Ausgangssubstanz für weitere Fraktionierungen

3) Die direkte Freilegung eines Teils der Polyosen während einer Alkali-Vorextraktion und Delignifizierung des Rückstandes nach der Extraktion zur Herstellung der Holocellulose

Die Entfernung des Lignins mit hydrotropen Mitteln fördert gleichzeitig die Auflösung des größten Teils von Polyosen. Die Methode könnte daher in der Zellstoffindustrie neben Sulfitaufschluß-Methode von Bedeutung sein.

Durch eine modifizierte $NaClO_2$-Delignifizierung ist die Entfernung des Lignins auf relativ schonende Weise möglich. Etwa 63 % des Lignins lassen sich aus dem Holzverband trennen, wobei aber von den Polysacchariden des Buchenholzes ca. 2 % (auf Holz bezogen) in Lösung gehen. Ferner treten bei einer solchen Delignifizierung Oxidationsprodukte (Glucon- und Glucuronsäure) auf.

Aus der hergestellten Holocellulose läßt sich der größte Teil der Polyosen und des Restlignins durch 5 %- und anschließende 24 % ige KOH-Extraktionen isolieren. Der Hauptteil des dabei gelösten Lignins ist in alkoholischen Mutterlaugen löslich, wodurch die ausgefällten Polyosen nicht viel verunreinigt sind.
Wenn man von rund 26 % der Polyosen-Summe nach der Tabelle 36 (Glucuron- und Galacturonsäure nicht mitgerechnet) ausgeht, so verbleiben etwa 2 % der Polyosen in Alpha-Cellulose. Dies würde bedeuten, daß 92 % der Buchenholzpolyosen entfernt worden sind. Ein kleiner Teil dieser prozentualen Angabe ist zu den Verlusten bei der Delignifizierung zu zählen. Der Hauptanteil der isolierbaren Polyosen gehört zu 4-O-Methylglucuronoxylan (81,5 % von 92 %). Der Rest verteilt sich dann auf Arabinogalactan und Glucomannan. Während der größte Teil von Arabinogalactan (mit Rhamnose) in Polyosen zu finden ist, bleibt das Glucomannan noch weitgehend in Alpha-Cellulosen erhalten.
Erst der dritte Weg ermöglicht eine schonende Abtrennung der Hälfte der Polyosen aus dem Holz. Der Isolierungsprozeß geht dann mit der Entfernung des größten Teils von Lignin (90 %) mit Hilfe der als besonders schonend geltenden, modifizierten Delignifizierung weiter. Bei dieser Delignifizierung ergeben sich zwar noch einige Verluste an Polyosen, jedoch bleibt der Hauptbestandteil der Buchenholzpolyosen, 4-O-Methylglucurono-

xylan in fast ungeänderter Menge vorhanden.

Für einen Vergleich der beiden Wege miteinander werden die Tabelle 49 und die Abbildung 62 herangezogen. In der Abbildung 62 c wurden die auf Alkali-extrahiertes Holz bezogenen Werte (Ausgangssubstanz bei der Delignifizierung) der graphischen Darstellung zugrundegelegt. So wird das Verhältnis des bei der Delignifizierung gelösten Lignins zu dem Restlignin in der Holocellulose (A) noch deutlicher gezeigt.

Tabelle 49. Vergleich der beiden Wege zur Isolierung der Bestandteile des Buchenholzes

Ausgangsmaterial	Buchenholz	Alkali-extrahiertes Holz
Delignifizierungs-bedingungen	30°C/4d/3,792	30°C/4d/3,792
Holocellulose-Ausbeute (%)	85,8	60,2
Restlignin in Holocellulose (%)	8,2	2,1
Polyosen A (%)	24,0	7,1 (+ 12,0 = 19,1)
Alpha-Cellulose-1 (%)	50,0	51,5
Polyosen B (%)	4,4	4,3
Alpha-Cellulose (%)	45,6	47,3
	V E R L U S T E bei der Delignifizierung	
Rha	+	xx
Man	+	x
Ara	xx	xxx
Gal	xxx	xxxx
Xyl	+	-
M-GluU	+	-
Glu	+	+
Glucuron- und Galacturonsäure	x-xxx	xx-xxxx

-:kaum, +:sehr wenig (1-2 %), x: wenig (bis 10 %), xx: mittelmäßig (30 %), xxx: viel (50 %), xxxx: sehr viel (70 % und mehr)

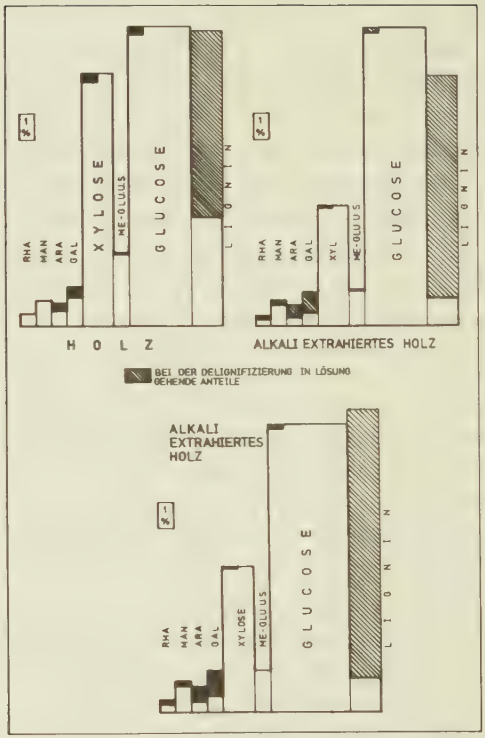


Abbildung 62. Graphische Darstellung des Holzes und Alkali-extrahierten Holzes während der Delignifizierung

Bei Polyosen A (A) fehlen rund 5 % in der rechten Spalte der Tabelle 49. Diesen 5 % müßte ein Anteil von Uronsäuren und anderen Polysacchariden (Rha, Ara, Gal u.a.) in den Polyosen A in der linken Spalte entsprechen. Ab Alpha-Cellulose-1 gibt es nur geringfügige Unterschiede in den Zusammensetzungen der Fraktionen (vgl. auch Abbildungen 37^{a}und 58). Die Ausbeute an Alpha-Cellulose-1 (A) (in der rechten Spalte) scheint nur etwas höher zu sein, wenn man die Fehlergrenze von $\pm$ 1 % für diese Bestimmungen annimmt.

Was die Verluste an Polysacchariden bei der Delignifizierung betreffen, so lassen sich die Buchenholzpolyosen in zwei Gruppen einteilen (Abbildung 62 a und b):

- Die erste Gruppe bildet das 4-O-Methylglucuronoxylan. Das nach 2-tägiger Vorextraktion im Rückstand zurückgebliebene Xylan wird wahrscheinlich kaum unter den Delignifizierungsbedingungen weiter angegriffen. Dagegen enthält das native Xylan im Holz einige gegen $NaClO_2$-Lösung unbeständige Stellen und erleidet geringfügige Verluste.

- Die anderen Polyosen (Arabinogalactan und Glucomannan) gehen bei der Delignifizierung nach der Alkali-Vorextraktion in stärkerem Maße in die Aufschlußlösung.

Der dritte Weg empfiehlt sich hauptsächlich durch die effektivste Entfernung des Lignins aus dem Holz und die saubere Isolierung von 4-O-Methylglucuronoxylan in drei Fraktionen. Die nach der Behandlung mit 24 %iger KOH gewonnene Alpha-Cellulose (A) kann ebenso als einheitliche Substanz bezüglich ihres Cellulosegehaltes betrachtet werden.

Wollte man den Restligningehalt in der Holocellulose durch eine sehr weitgenende $NaClO_2$-Delignifizierung des Holzes bis zu 2 % erniedrigen, müßten weit mehr Verluste an Polysacchariden (besonders an Xylan) in Kauf genommen werden, wie es anhand der Delignifizierungsversuche unter verschiedenen Bedingungen in dieser Arbeit ersichtlich wurde.

Für die weitgehende Erhaltung und weitere Untersuchung von Glucomannan und Arabinogalactan kann die direkte Delignifizierung unter schonenden Bedingungen empfehlenswert sein. Wahrscheinlich stellt das Arabinogalactan unter den Buchenholzpolyosen die empfindlichsten gegenüber der $NaClO_2$-Behandlung dar. Aus dem Kapitel 3.2.3. ist bekannt, daß die Rhamnose im Zugholzgalactan den zweiten Hauptzucker nach Galactose bildet (Tabelle 8). Das Verhältnis zwischen Rhamnose und Galactose von etwa 1:3 kann hier auch im normalen Buchenholzgalactan bestätigt werden, während Arabinose einen viel größeren Anteil an Normalholzgalactan hat, als an Zugholzgalactan. Es ist auffallend, daß sich die Rhamnose gegenüber den Delignifizierungsbedingungen widerstandsfähiger verhalt, als die Galactose und Arabinose. Bei einer Delignifizierung

unter den schonenden Bedingungen gehen rund 1/3 der ursprünglich vorhandenen Galactose und Arabinose verloren.

Der Hauptteil an Rhamnose, Arabinose und Galactose ist dann durch 5 % ige KOH-Extraktion zu isolieren und befinden sich in Polyosen A.

In allen Fraktionen begegnet man den Restligninanteilen. Kürzlich wurde der Extrakt aus Buchenholocellulose mit Hilfe der Ionenaustauschchromatographie fraktioniert und in manchen Fraktionen ein bestimmtes Verhältnis zwischen Arabinose und Lignin gefunden (Fengel und Przyklenk, 1976). Bei den eigenen Untersuchungen weisen die Mutterlaugen aus Alkali-Extraktionen die ligninreichsten und polysaccharidenärmsten Substanzen auf. Bei den Zuckern handelt es sich hauptsächlich um Xylose und Arabinose. Immerhin ist die Menge an beiden Zuckern im Vergleich zu Ligninabbauprodukten sehr gering (etwa 1:50).

Das Glucomannan aus Buchenholz erleidet praktisch keine Verluste bei einer direkten Delignifizierung sowie bei der nach einer Alkali-Vorextraktion des Holzes. Es löst sich bei den nach der Delignifizierung erfolgten KOH-Behandlungen wenig auf.

Galacturon- sowie Glucuronsäuren sind ursprünglich im Holz vorhanden. Als Oxidationsprodukte müssen nach den Feststellungen in der Literatur zusätzliche Glucuronsäure und Gluconsäure (aus Cellulose) während der Delignifizierung entstehen. Wahrscheinlich erleidet die Galacturonsäure als Bestandteil des Arabinogalactans grosse Verluste, wobei die Glucuronsäure während der Delignifizierungen weitgehend erhalten bleibt.

Die Cellulose im Buchenholz ist offenbar der resistenteste Bestandteil gegenüber $NaClO_2$- und Alkali-Behandlungen. Ein kleiner Teil der Cellulose läßt sich durch die Einwirkung der $NaClO_2$-Lösung in Oxidationsprodukte umwandeln. Sowohl die Delignifizierungen als auch die Alkali-Extraktionen führen bei der Cellulose nur zu unbedeutenden Verlusten.

6. Untersuchungsmethoden

Vorbereitung und Extraktion des Buchenholzmehls

Lufttrockene Buchenholzstäbchen (Fagus sylvatica L) wurden in einer Schlagkreuzmühle gemahlen und gesiebt. Die Fraktion mit Teilchengrößen zwischen 0,05 - 0,4 mm wurde nach dem Tappi-Standard "T-12 m 1959" vier Stunden mit 95 % igem Äthanol-Benzol-Gemisch (1:2) und weitere vier Stunden mit 95 % igem Äthanol in der Soxhlet-Apparatur extrahiert. Nach Eindampfen des Lösungsmittels wurden die Extraktstoffe im Vakuum getrocknet und konstant gewogen.

Feuchtigkeitsbestimmungen

Der Wassergehalt in extrahiertem Holzmehl, Holocellulosen, Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulosen wurde nach Karl-Fischer Verfahren in einer Dead-Stop-Titrationsapparatur ermittelt. Die Polyosen wurden dagegen im Trockenschrank bei 105°C bis zu einem konstanten Gewicht getrocknet.

Delignifizierung

Die Methode mit angesäuerter $NaClO_2$-Lösung nach Jayme (1942) und Wise, Murphy und D'Addieco (1946) fand dabei Anwendung. Der Aktivchlorgehalt der $NaClO_2$-Lösung (ca. 20 % ig) wurde jeweils jodometrisch bestimmt. Daraus wurde die Menge der $NaClO_2$-Lösung errechnet, die 1,896 bzw. 3,792 g Aktivchlor pro 1,000 g atro Holzmehl enthalten sollte.

5,000 $\pm$ 0,003 g absolut trocken gedachtes, extrahiertes Buchenholzmehl wurden in einen 300 ml Erlenmeyer-Kolben gegeben. Je nach Zahl der Zugaben wurde in einen Meßzylinder ein entsprechender Teil der gesamten Chlorit-Lösung gefüllt und etwas entsalztes Wasser mit der jeweiligen Reaktionstemperatur zugegeben. Die Lösung wurde dann mit 0,75 ml Essigsäure (100%ig) pro 8,00 ml Chlorit-Lösung angesäuert. Nach Verdünnung auf 150 ml wurde die Lösung in den Erlenmeyerkolben gegeben, der dann durch einen kleinen Erlenmeyerkolben lose verschlossen

wurde. Die Reaktionsgefäße wurden in einen Thermostaten mit der jeweiligen Reaktionstemperatur eingestellt. In bestimmten Zeitabständen je nach der Zahl der Zugaben wurden die restlichen Teilmengen der $NaClO_2$-Lösung und Essigsäure (0,75 ml Eisessig pro 8,00 ml $NaClO_2$-Lösung berechnet) zugegeben (Tabelle 50). Um mit Sicherheit im sauren Bereich zu bleiben, erfolgte die Essigsäure-Zugabe jeweils vor der Zugabe der Chlorit-Lösung.

Tabelle 50 Zugabenanzahl der $NaClO_2$-Lösung und zeitlicher Abstand zwischen Zugaben bei den Delignifizierungen

Nr	Behandlungen t / T / Cl °C/h,d/ g	Zahl der Zugaben	Zeitlicher Abstand zwischen Zugaben
1	70/4 h/1,896	4	1 h
2	70/5 h/1,896	4	1 h 15 min
3	50/5 h/1,896	4	1 h 15 min
4	50/24h/1,896	5	2-3-4-10-5 h
5	30/4 d/3,792	4	1 d
6	30/14d/1,896	6	2 d am Ende 4 d
7	30/14d/3,792	4	Alle 2 und 3 d am Ende 4 d

Bei den Behandlungen bei 30°C wurden gleich nach der ersten Zugabe 3 Tropfen Ameisensäure zugesetzt, um die Reaktion bei der niedrigen Temperatur zu aktivieren.

Am Ende der Behandlung wurden die Kolben durch Einstellen in Eiswasser abgekühlt. Anschließend wurde der Kolbeninhalt in eine Glasfritte (P-1) gegeben. Nach einem kurzen Absaugen der Chlorit-Lösung wurde so lange mit Eiswasser gewaschen, bis durch die Jod-Stärke-Reaktion kein Chlor mehr im Waschwasser nachzuweisen war. Das ausgewaschene Material wurde kurz mit Aceton nachgewaschen und im Exikkator über P_2O_5 getrocknet.

Ligninbestimmung

Die Ligninbestimmung im Holz sowie in Holocellulosen wurden

nach der Methode von Runkel und Wilke (1951) durchgeführt. Nach diesem Verfahren werden die Polysaccharide mit 72 % iger Schwefelsäure unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure (50 ml 72 % ige H_2SO_4 + 5 ml 40 % ige HBr pro 1,0 g Holz oder Holocellulose) hydrolysiert.

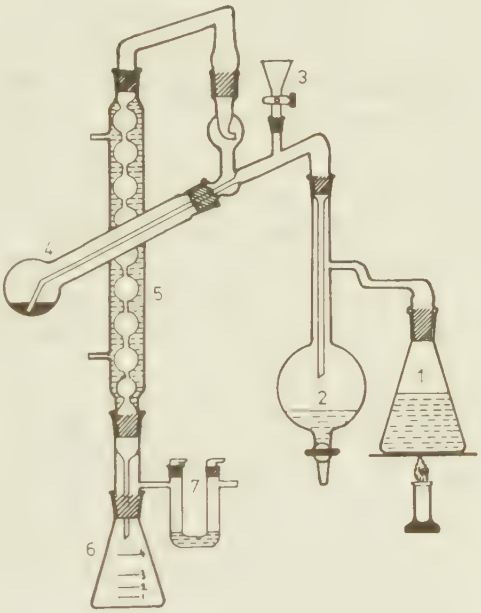


Abbildung 63. Apparatur für Acetylbestimmung
1 Dampfentwicklungsgefäß 2 Kondensationskolben 3 Trichter
4 Reaktionskolben
5 Kühler 6 Vorlage
7 Belüftungsteil mit $Ba(OH)_2$-Lösung

Bestimmung der Acetylgruppen bzw. Acetationen

Die Prozedur nach Berl, Ruett und Wahlig (1931) wurde in der oben stehenden Apparatur (Abbildung 63) auf die Bestimmung der Acetylgruppen im Holz und Holocellulosen sowie Acetationen in Polyosen angewendet. Die Acetylgruppen bzw. Acetationen wurden mit 85 % iger Phosphorsäure in Essigsäure überführt und mit Wasserdampf abdestilliert. Etwa 400 ml Destillat wurden mit 0,05 - bzw. 0.1 N NaOH je nach der Konzentration der Essigsäure titriert.

Pentosanbestimmung

Nach Zellcheming-Merkblatt IV/35/71 wurde die Probe mit Bromwasserstoffsäure in der Hitze behandelt, wodurch Pentosan in Furfurol überführt wurde. Das Furfurol wurde abdestilliert und spektralphotometrisch bestimmt. Die Abbildung 64 stellt die dazu verwendete Apparatur dar.

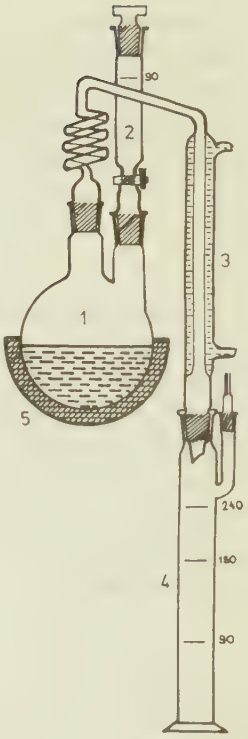


Abbildung 64. Pentosanbestimmungsapparatur. 1 Reaktionsgefäß 2 Scheidetrichter 3 Kühler 4 Vorlage 5 Pilzheizhaube

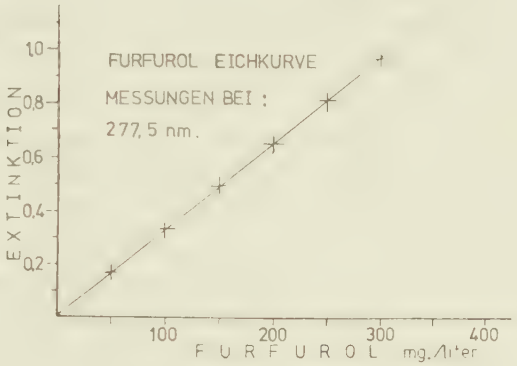
Eine etwa 40 bis 150 mg Pentosan entsprechende Menge der Probe wurde in das Destillationsgefäß überführt. Anschließend wurden 200 ml Bromwasserstoffsäure (3,2 $\pm$ 0,2 N) zugesetzt. Nach Erwärmen des Reaktionsgefäßes mit einer regulierbaren Pilzheizhaube wurde die Wärmezufuhr so geregelt, daß 90 ml Destillat in 30 $\pm$ 0,5 Minuten erhalten werden. Nach Auffangen von jeweils 90 ml Destillat wurden 90 ml Wasser durch den Scheidetrichter zugesetzt. Nachdem insgesamt 240 ml erhalten waren, wurde das Destillat in einen 1 Liter Meßkolben überführt. Die Vorlage wurde jedesmal mit destilliertem Wasser gut ausgespült, und das Waschwasser in den 1 Liter-Kolben gebracht. Schließlich wurde der Kolben bis zur Eichmarke mit Wasser gefüllt und stark geschüttelt.

5 ml von dieser Lösung wurden in einen 500 ml Meßkolben gegeben, der Kolben auf 500 ml mit Wasser aufgefüllt und die Extinktion bei 277,5 nm gemessen.

Die dieser Extinktion entsprechende Furfurolmenge (a) wurde aus der Eichkurve (Abbildung 65) abgelesen. Der Pentosangehalt ergibt sich nach folgender Formel:

$$\text{Pentosangehalt } (\%) = \frac{1,5661 \times a\ (mg)}{\text{Einwaage}\ (mg)} \times 100$$

Abbildung 65. Furfurol-Eichkurve



Bestimmung der Carboxylgruppen

Das Prinzip der Methode (Tappi-Standard T 223 ts-63) besteht darin, daß Methylenblau von den Carboxylgruppen in der Cellulose gebunden wird. Durch entsprechenden Vergleichsmengen wird eine quantitative Bestimmung ermöglicht.

Reagenzien:

1- Methylenblau-Lösung: Methylenblauchlorid (2 mM =) 0,640 mg atro wurden in Wasser aufgelöst und auf 1 Liter verdünnt.

2- Pufferlösung: Diäthylbarbitursäure (6,25 mM) wurde in 4,00 mM NaOH gelöst und auf 1 Liter mit destilliertem Wasser verdünnt.

3- Methylenblau-Pufferlösung: Vor jeder Bestimmung war sie frisch anzusetzen. 50 ml Reagenz 1 und 50 ml Reagenz 2 wurden in einen 500 ml Meßkolben pipettiert und bis zur Marke mit Wasser verdünnt (0,2 mM Methylenblau-Lösung).

4- 0,1 N HCl

Der ungefähre Carboxylgehalt wurde zunächst in Vorversuchen

ermittelt. Danach wurden 5 Proben in 100 ml Erlenmeyerkolben eingewogen, so daß etwa 30 bis 70 % der Extinktion der Blindlösung erwartet werden könnte. In jedes Glas wurden 50 ml des Reagenz 3 pipettiert. Die Gefäße wurden mit Schliffstopfen verschlossen, die Stopfen mit Klebebändern gesichert und über Nacht auf der Schüttelmaschine geschüttelt.

Am folgenden Tag wurden die Methylenblau-Lösungen abdekandiert. 10 ml von jeder Lösung wurden in 100 ml Meßkolben überführt, 10 ml 0,1 N HCl zugefügt und auf 100 ml verdünnt. Ihre Extinktionen wurden bei 620 nm gemessen.

Die Aufstellung einer Vergleichskurve erfolgte wie folgt: In jeden von zehn 500 ml Meßkolben wurden 50 ml Pufferlösung (Reagenz 2) zugegeben und darauf jeweils 5, 10, 15, 20,25, 30, 35, 40, 45, 50 ml Methylenblau-Lösung hinzugefügt. Die Meßkolben wurden bis zur Marke mit Wasser verdünnt. 10 ml von jeder Lösung wurden in einen 100 ml Meßkolben gebracht, jeweils 10 ml 0,1 N HCl zupipettiert und nach Auffüllen mit Wasser auf 100 ml ihre Extinktionen bei 620 nm gemessen.

Berechnung des Carboxylgehaltes

Die den Extinktionen der Proben äquivalenten Methylenblau-Mengen (ml) wurden aus der Vergleichskurve abgelesen und auf die Ordinatenachse eines Koordinatensystems aufgetragen, wobei die Abszissenachse die Probeeinwaagen angab. Das einem 50 % Methylenblau-Verbrauch (25 ml Punkt) entsprechende Substanzgewicht wurde bestimmt. Danach wird folgende Berechnung ausgeführt:

$$\text{Carboxylgehalt} = \frac{0{,}005 \times 100}{\text{g Substanz}} \text{ (entsprechend 50 \% iger Extinktion)}$$

Der Carboxylgehalt ergibt sich dabei als mM/100 g cellulosischer Substanz.

Alkali-Extraktionen und einzelne Bestimmungen in Polyosen

Die Holocellulosen wurden in Alpha-Cellulose sowie Polyosen A und Polyosen B nach Wise, Murphy und D'Addieco (1946) in 2 Stufen von je 2 h durch 5 % ige und 24 % ige KOH-Extraktionen

bei 20°C aufgetrennt. Auch das Buchenholz wurde einmal je 2 Stunden auf dieselbe Weise und in einem anderen Versuch 2 Tage mit 5 %iger KOH einstufig extrahiert. Die Extraktionen wurden unter Stickstoffatmosphäre in der Apparatur nach Wegener (1975) durchgeführt (Abbildung 66).

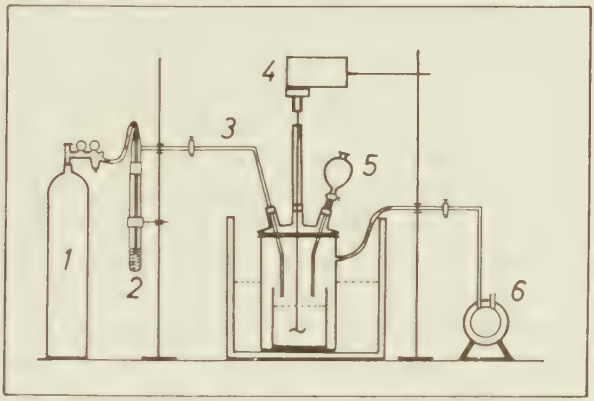


Abbildung 66. Verwendete Extraktionsapparatur 1 Stickstoffflasche 2 Waschflasche 3 Ventil 4 Rührmotor 5 Tropftrichter 6 Vakuumpumpe 7 Thermostat 8 Reaktionsgefäß

In der Tabelle 51 wurden die Mengen der bei den Extraktionen verwendeten Alkali-Lösungen sowie die Einwaagen der eingesetzten Substanzen zusammengefaßt.

Tabelle 51. Die Verhältnisse von Kalilauge zu eingesetzten Substanzen

Substanz	Einsatz (g)	Extrahiert mit 5 % bzw. 24 % KOH (ml)	Auswaschen mit 5 % bzw. 24 % KOH (ml)		Essigsäure nach 5 % bzw. 24 % KOH-Extr. (ml)	
Holocel.u. Holz	1,9 (lutro)	100	50	25	12	40
Holz (2d-Extraktion)	5,00 oder 10,00 (atro)	250 500	100 200	-	30	-
Holocel(A)	5,00 (atro)	250	100	50	30	100

Nach dem Neutralisieren und Ansäuern der Filtrate mit 100 %iger Essigsäure (Tabelle 51, letzte Spalte) wurden die Polyosen im Alkoholüberschuß ausgefällt. Sie wurden nach nur einmaligem Abzentrifugieren vom größten Teil der Mutterlauge befreit, in eine Porzellanfritte (A 3) gebracht und mit ca. 250 ml Alkohol ausgewaschen. Dieser Waschalkohol sowie der restliche Teil der Mutterlauge wurden für weitere Versuche aufgehoben.
Zum Schluß wurden die Polyosen mit etwas Diäthyläther gewaschen, gründlich abgesaugt, in den Exikkator ohne P_2O_5 gebracht und der Exikkator 15 Minuten an einer Wasserstrahlpumpe evakuiert. Die Substanzen wurden danach vorsichtig mit einem dünnen Glasstäbchen zerkleinert. Der Exikkator wurde wieder an die Pumpe angeschlossen und etwa 30 min. abgesaugt. Anschließend wurden die Polyosen herausgenommen und vorsichtig in Pulverform zerrieben. Es wurde immer darauf geachtet, daß die Polyosen in möglichst weißem Zustand erhalten werden sollten. Proben, die mehr oder weniger gelb, hellbraun waren, wurden für weitere Untersuchungen nicht verwendet.

Die pulverförmigen Polyosen wurden noch 2 Tage an der Luft getrocknet, ab und zu umrührt und danach wie im folgenden Beispiel für die einzelnen Bestimmungen verteilt:

Pentosanbestimmung	: ca. 150-200 mg
Acetatbestimmung	: ca. 250-400 mg
Feuchtigkeits- und Aschebestimmung	: ca. 120-150 mg
Chromatographie	: ca. 50 -100 mg

Pentosan- und Acetatbestimmungen in den Polyosen erfolgten nach den oben erwähnten Methoden. Zur Feuchtigkeitsbestimmung wurden sie ca. 3 Stunden im Trockenschrank bei 105°C gehalten und konstant gewogen. Für die anschließende Bestimmung des Kaliumsulfats wurden die absolut trockenen Polyosen vorsichtig verkohlt, mit einigen Tropfen konzentrierten Schwefelsäure versetzt, abgeraucht und im Muffelofen bei 850°C verascht.

Nach einer Anzahl von Acetatbestimmungen in Polyosen A zeigte sich, daß die aufgefangene Acetatmenge so gering war, daß sie

dem durch Veraschung gefundenen Kalium des K_2SO_4 nicht entsprach. Offentsichtlich konnten weder 12 ml noch 20 ml oder mehr 100 % ige Essigsäure diese Kationen, die bei der Kalilauge-Extraktion an den Carboxylgruppen gebunden sind, in Kaliumacetat umwandeln. Darüberhinaus wurden durch die Differenz des Kaliums aus Aschebestimmung zu der theoretischen zur Acetatbildung benötigten Menge die Uronsäuren, bzw. Carboxylgruppenanteil berechnet, wie im folgenden Beispiel gezeigt wird:

Probe : Polyosen A
Ausgangsmaterial : Holocellulose (70°C/5h/1,896)
Feuchtigkeitsgehalt : 8,16 %

Bestimmung der Acetationen

Atro Einwaage : 338,94 mg
Bei der Titration wurden 2,42 ml 0,04 N NaOH verbraucht oder 9,68 ml 0,01 N NaOH. D.h. CH_3COO^- = 1,686 % (1)

CH_3COO^-	K^+
59,049	39,100
1,686	x = 1,117 % K zur Acetatbildung (2)

Bestimmung des Aschegehaltes

Aschegehalt = 10,215 % K_2SO_4, bzw. 4,584 % K (3)

(3) - (2) 4,584 - 1,117 = 3,467 % K gebunden an Carboxylgruppen. Als Glucuronsäure berechnet, ergibt sich:

194,15 (GluU.säure)	39,10 (K)
x	3,467

x = 17,2 % bez. auf Polyosen A oder / 0,1942 = 88,6 mM COOH in 100 g Polyosen A

Die in Polyosen A befindlichen gesamten Fremdsubstanzen wären dann: (1) + (3); 1,686 + 4,584 = 6,27 % bez. auf Polyosen A

Trennung und Bestimmung der löslichen organischen Substanzen in den Mutterlaugen

Zunächst wurde titrimetrisch bestimmt, wieviel ml 72 % ige

Schwefelsäure zur Neutralisation der Filtrate nach den Extraktionen mit 5 % iger bzw. 24 % iger KOH benötigt wird. Zusätzlich zu der ermittelten Menge wurden 0,25 ml 72 % ige H_2SO_4 der Mutterlauge zugesetzt.

Die K_2SO_4-Fällung wurde durch eine Nutsche am nächsten Tag abgetrennt. Bei den ersten Versuchen waren Blauband-Papierfilter zu diesem Zweck verwendet worden. Nach Feststellungen von Przyklenk und Fengel (1975), daß beim Abfiltrieren Zucker aus Papierfiltern ausgelöst werden (besonders Arabinose) und dadurch die Ergebnisse der einzelnen Zuckerbestimmungen bei kleinen Mengen erheblich verfälscht werden, fanden daher bei den weiteren Untersuchungen Porzellanfritten oder Glasnutschen Anwendung.
Das Filtrat wurde möglichst weitgehend im Vakuumrotationsverdampfer bei 35°C eingeengt. Nach einstündiger Abkühlung des Kolbchens im Kühlschrank wurden 0,5 - 1,0 ml (je nach der erwarteten Substanzmenge) eiskalte 72 % ige Schwefelsäure hinzugefügt. Die Probe wurde im Kühlschrank über Nacht stehen gelassen. Danach wurde 0,5 - 1,0 ml 25 % ige Schwefelsäure zugegeben und die Probe im Thermostaten 2 Stunden bei 50°C behandelt. Nach anschließender Verdünnung mit Wasser auf 3,5 % wurde sie unter dem Rückfluß eine Stunde gekocht (Hydrolyse-Methode nach Jayme und Knolle, 1960). Nach der Filtration durch Mikrofritten wurden die säureunlöslichen Anteile bestimmt.

Das mit schwach basischem Ionenaustauscher (Ionenaustauscher II, Merck) neutralisierte Filtrat wurde bis zur Trockne eingeengt und in 50 bzw. 100 ml 70 % igem Alkohol aufgelöst. Dabei entstand oft nochmals ein K_2SO_4-Niederschlag, der abgenutscht werden mußte. Die Hälfte des Filtrates wurde im Trockenschrank bei 80°C verdunstet und bei 850°C im Muffelofen verascht. Die andere Hälfte wurde bis zur Trockne eingedampft (Vakuum-Rotationsverdampfer) und im Vakuumexikkator über P_2O_5 konstant getrocknet. Durch Abziehen des Aschegehaltes und Multiplizieren mit 2 wurden säurelösliche Anteile quantitativ bestimmt.

An geeigneten Konzentrationen der wäßrigen Lösungen dieser Substanz wurden spektralphotometrische Messungen mittels

eines Spektralphotometers (Bausch und Lomb-Spectronic 700) vorgenommen. Für die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen wurde ein bestimmter Teil der Substanz in 70 % igem Alkohol aufgelöst.

Isolierung und Bestimmung der Acetylgruppen aus Mutterlaugen

Durch die Alkalibehandlung mit 5 % iger KOH werden die Acetylgruppen der Holocellulosen sowie des Buchenholzes abgespalten. Ihre Bestimmung erfolgte auf dem folgenden Weg:

Die während der Alkali-Behandlung abgespaltenen CH_3CO- Gruppen werden durch KOH in Kaliumacetat überführt. Damit beim Eindampfen der Mutterlauge keine freie Essigsäure entsteht und verloren geht sondern alle Acetylgruppen vollständig in der Acetat-Form bleiben, muß das Filtrat vor dem Einengen im Rotationsverdampfer alkalisch sein. Zuvor müssen aber die Polyosen im sauren Bereich ausgefällt und abfiltriert werden.

Hierzu wurde das Filtrat nach der KOH-Extraktion mit einem pH-Meter mit 72 % iger Schwefelsäure zunächst bis auf pH 8,5 titriert, der Wert an der Bürette abgelesen, und die Titration bis auf 4,0 fortgesetzt. Der entsprechende Wert wurde abgelesen.

Polyosen A und K_2SO_4 wurden im Alkohol-Überschuß ausgefällt und abfiltriert.

Aus dem Verbrauch an H_2SO_4 zwischen pH 8,5 und 4,0 wurde KOH-Menge errechnet, die benötigt wird, um das Filtrat wieder auf pH 8,5 zu bringen. Eine pH-Messung in alkoholischer Lösung war anders nicht möglich. Die errechnete Menge wurde auch titrimetrisch bestätigt.

In die Mutterlauge wurde die so ermittelte Menge der 5 % igen KOH zugegeben, die weitere K_2SO_4-Fällung abgetrennt, das Filtrat bis zur Trockne eingedampft und die trockne Substanz zur Acetylbestimmung verwendet.

Hydrolyse der Substanzen

Für die chromatographischen Untersuchungen wurden die Substanzen

nach zwei Methoden wie folgt hydrolysiert:

1- Methode von Jayme und Knolle (1960) mit 72 % iger H_2SO_4

2- Nach der ersten Methode modifizierte eigene Methode mit 77 % iger Schwefelsäure

Die erste Methode wurde bereits oben beschrieben. Bei der eigenen Methode wurden 100 mg (atro berechnet aus lufttrokkener Substanz) der Proben nach der Abkühlung der Probe im Kühlschrank (dicht verschlossen) mit 1 ml -5°C kalter 77 % iger Schwefelsäure versetzt, gut vermischt und bei -5°C im Gefrierfach ca. 14-15 Stunden (über Nacht) belassen. Danach wurde 1 ml 25 % iger Schwefelsäure zugesetzt und die Proben wurden in einen Thermostaten bei 60°C gestellt. Nach zweistündiger Behandlung wurden sie unter fließendem Wasser abgekühlt und mit 10 ml eiskaltem Wasser verdünnt (Konzentration ca. 12 %) und eine Stunde am Rückfluß gekocht.

Zur Neutralisation der Hydrolysate wurde ein schwach basischer Ionenaustauscher (Ionenaustauscher II, Merck) benutzt. Die nicht hydrolysierten Rückstände wurden durch Mikrofritten abgetrennt und gravimetrisch bestimmt.

Identifizierung und Bestimmung der einzelnen Zucker sowie der Uronsäuren

Die neutralen Filtrate der jeweiligen Hydrolysate wurden im Vakuum-Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt.

Die eingedampfte Substanz wurde in einer definierten Menge 70 % igem Alkohol bzw. Wasser aufgelöst. Die alkoholische Lösung wurde direkt auf eine mit Kieselgel beschichtete Glasplatte (20x20 cm) zur Bestimmung der Uronsäuren aufgetragen, die wäßrigen Lösungen in den Zuckeranalysator (Biotronik ZA 5100) zur Bestimmung der einzelnen Zucker sowie 4-O-Methylglucuronsäure eingespritzt.

Die Trennung der Uronsäuren (Entwicklung) auf kieselgelbeschichteten Platten erfolgte in einem Gemisch von Äthylacetat, Pyridin, Essigsäure und Wasser (5/5/1/3) nach Fischer und Dörfel (1955).

Die entwickelten, lufttrockenen Platten wurden zur Sichtbarmachung der Uronsäuren mit Phenylendiamin besprüht. Die im UV-Licht markierten Zonen wurden mit einer Rasierklinge vorsichtig abgeschabt, in 8 ml Wasser gelöst und durch ein Blaubandfilter klar filtriert. Die Extinktionsmessung wurde bei 365 nm durchgeführt. Mit Hilfe der getrennt aufgestellten Eichkurven von Vergleichsgemischen (Glucuronsäure, Galacturonsäure) auf jeder Platte wurden die Uronsäuren bestimmt.

Die quantitative Zuckerwerte wurden aus den Chromatogrammen des Zuckeranalysators durch Vergleich mit den Peakgrößen von Zucker-Testgemischen ermittelt (Flächengröße der Peaks pro 1 µg wurde für jeden Zucker getrennt bestimmt).

Bestimmung des durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP)

Die Alpha-Cellulosen sowie die Holocellulose aus Alkali-extrahiertem Holz und die daraus gewonnenen Alpha-Cellulose-1 und Alpha-Cellulosen wurden nach der Vorschrift von Philipp und Linow (1965) mit einem Gemisch aus Phosphorsäure, Phosphorpentoxid und Salpetersäure nitriert. Ca. 25-60 mg dieser Cellulosenitrate wurden zur Viskositätsmessung in 100 ml absolutem Aceton aufgelöst. Die Durchflußzeiten der gelösten Nitrate wurden in Ubbelohde-Viskosimetern (hängendes Kugelniveau, Kapillare Oa) bei 20 $\pm$ 0,01 °C gemessen.

Die DP-Werte wurden nach der Gleichung von Schulz und Blaschke (1941) ermittelt.

Dialyse

Zur Reinigung der Aufschlußlösungen sowie der Mutterlaugen nach den Alkali-Extraktionen von gebildeten Salzen speziell von Chlorid-Ionen wurden die vorher mit Hilfe eines Vakuum-Rotationsverdampfers möglichst konzentrierten Lösungen in Dialysierschläuche aus Regeneratcellulose (Kalle, durchschnittliche Porengröße 25-80 Å) gebracht. Die Dialyse wurde in der Apparatur nach Wegener (1973) (Abbildung 6) gegen entsalztes Wasser durchgeführt.

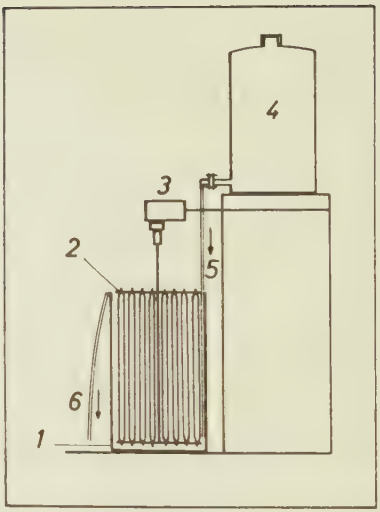


Abbildung 67. Dialyse-Apparatur 1 Dialysiergefäß 2 Dialysegestell 3 Motor 4 Vorratsgefäß (H_2O) 5 Zufluß frisches Wasser 6 Ablauf Dialysat (Wegener, 1975)

Die Dialysierdauer betrug unter kontinuierlichem Wechsel des Wassers bei den Aufschlußlösungen durchschnittlich 36 Stunden (in Übereinstimmung mit der Feststellung von Wegener, 1975). Bei der Entfernung von Kaliumacetat aus Mutterlaugen wurde so lange dialysiert, bis die Nachweis-Reaktion mit Lantannitrat-, Jod- und Ammoniaklösung negativ ausfiel. Die Dialysierzeit schwankte hierbei je nach der zu dialysierenden Menge zwischen 30 und 40 Stunden.

Nach der Dialyse wurden die Substanzen hydrolysiert und chromatographisch untersucht.

7. Zusammenfassung

Aus chemischer Sicht setzt sich das Holz überwiegend aus Cellulose, Polyosen und Lignin zusammen. Die Cellulose ist ein einheitliches Molekül, deren Bausteine - D-Glucose-Reste - (1-4)-ß-glycosidisch aneinander gebunden sind. Unter den Polyosen der Laubhölzer sind 4-O-Methylglucuronoxylan, Arabinogalactan und Glucomannan zu unterscheiden, wobei den Hauptanteil an Polyosen das 4-O-Methylglucuronoxylan bildet. Die Grundbausteine des Lignins sind die Phenylpropan-Einheiten, die sich unter einer Vielzahl von Bindungsmöglichkeiten zu einer dreidimensionalen Verbindung aufbauen.

Mit drei ineinander verzahnten hochmolekularen Bestandteilen (Cellulose, Polyosen und Lignin) stellt das Holz einen überaus verwickelten, biochemischen Komplex dar. Die Trennung der Komponenten aus dem Holz im unabgebauten Zustand wird bisher noch von keiner Methode ermöglicht. Deshalb gilt die Klärung des grundlegenden Problems bei der Freilegung der drei Hauptbestandteile des Holzes als eine der wichtigsten Aufgaben in der Holzchemie.

Im allgemeinen wird zuerst das Lignin aus dem Holz entfernt, wobei der Rest, bzw. Holocellulose theoretisch die gesamten Polysaccharide darstellen sollte. Da dies nicht der Fall ist, sind die Schonung der zurückbleibenden Polysaccharide, bzw. möglichst geringe Verluste an Polysacchariden bei einem Ligninentfernungsprozeß von großer Bedeutung.

In dieser Arbeit wurden erst einige der wichtigsten Delignifizierungsmethoden diskutiert und wurde das Buchenholz bezüglich möglichst schonender Isolierung seiner Polysaccharide untersucht. Das Holz wurde einerseits mit einigen hydrotropen Mitteln (Toluolsulfonsäure und ihre Derivate) und andererseits mit angesäuerten $NaClO_2$-Lösungen aufgeschlossen.

Beim hydrotropen Aufschluß des Buchenholzes traten große Verluste an Polysacchariden ein. Damit erwiesen sich die hydrotropen Aufschlußmittel im allgemeinen für die schonende Ent-

fernung des Lignins und die Erhaltung der Polysaccharide als ungeeignet.

Im Hauptteil der Arbeit wurde die als eine der schonenden Delignifizierungsmethoden angesehene $NaClO_2$-Methode auf das Buchenholz angewendet. Es sollte festgestellt werden, unter welchen Bedingungen die schonendste Delignifizierung mit $NaClO_2$-Lösung erreicht wird. Die Holocellulosen wurden daher durch Variieren der Temperatur (30°, 50°, 70°C), der Behandlungsdauer (4h-14d) und des Aktivchloreinsatzes (1,896 bzw. 3,792 g Aktivchlor pro 1,000 g atro Holz) hergestellt.

Die Holocellulosen unterschieden sich voneinander in erster Linie in ihren Ausbeuten und Restligningehalten. Um die Einwirkungen der $NaClO_2$-Delignifizierungen auf die Bestandteile des Holzes festzustellen, wurden die Holocellulosen den Acetyl-, Carboxyl- und Pentosanbestimmungen unterzogen, bzw. wurden ihre einzelnen Zuckeranteile chromatographisch ermittelt.

Als nächstes wurden die aus Holocellulosen durch Alkali-Extraktionen gewonnenen Fraktionen (Polyosen A, Alpha-Cellulose-1, Polyosen B, Alpha-Cellulose) weiteruntersucht und die Ergebnisse der einzelnen Bestimmungen miteinander verglichen.

Es zeigte sich, daß die unterschiedlichen Werte hauptsächlich bei Holocellulosen, Polyosen A und den aus Mutterlaugen (nach 5 %iger KOH-Extraktion) gewonnenen Substanzen erhalten werden. Ab Alpha-Cellulose-1 sind die Fraktionen in Bezug auf ihre Zusammensetzung praktisch gleich. Es stellte sich heraus, daß das Buchenholz bis zu einem gewissen Grad hinsichtlich der Holocellulose an Holocellulose (85-86 %) bei einer Kombination der hier auszuwählenden Bedingungen zu delignifizieren ist, ohne den Polysaccharidenanteil im Holz merklich zu schädigen. Die Behandlung unter folgenden Parametern hat die schonendste Delignifizierung ergeben:

30°C / 4 d / 3,792 g Aktivchlor

In diesem Fall sind 63 % des gesamten Lignins aus dem Holz zu entfernen. Die Verluste an Polyosen dürften etwa 2 % betragen.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der schonenden Isolierung der Polyosen aus dem Holz durch 2-tägige Extraktion mit 5 %iger KOH. Dabei läßt sich rund die Hälfte des 4-O-Methylglucuronoxylans isolieren. Das Alkali-extrahierte Holz erweist sich mit $NaClO_2$-Lösung leichter delignifizierbar, als das Holz selbst. So war es möglich, rund 90 % des Lignins unter den als schonendst geltenden Bedingungen (oben) aus dem Holzverband zu entfernen.

Während bei der Delignifizierung des Holzes der Delignifizierungsgrad durch Verluste an Pentosanen (hauptsächlich an Xylan und Arabinose aus Arabinogalactan) bemerkbar ist, treten bei der Delignifizierung des Alkali-extrahierten Holzes praktisch keine Verluste am Xylan ein. Dagegen sind mehr Verluste an Arabinogalactan und Uronsäuren bei der Delignifizierung des Alkali-extrahierten Holzes festzustellen.

Hinsichtlich der schonenden Abtrennung etwa der Hälfte der Buchenholzpolyosen, sowie der effektivsten Entfernung des Lignins aus dem Holz wurde die direkte Alkali-Extraktion und anschließende Delignifizierung des Buchenholzes als empfehlenswert gefunden.

8. Literaturverzeichnis

Adams G.A. u. T. Bishop : Constitution of an Arabinogalactan from Maple Sap. Can.J.Chem. 38, 2380-2386 (1960)

Ahlborn M. : Zur Kenntnis der Festigkeitsausbildung des Festigungsgewebes einheimischer Laubhölzer (Populus robuste). Holzforschung 18, 129-139 (1964)

Alfredson B., W. Czerwinski, u. O. Samuelson : The Action of Chlorous Acid on Hydrocellulose. Svensk Papperstidn. 22, 812-814 (1961)

Alfredsson B., u. O. Samuelson : Oxidation of Cellulose by Aqueous Chlorine Solutions. Svensk Papper. 12, 449-451 (1974)

Arthur J.C., u. O. Hinojosa : Oxidative Reactions of Cellulose initiaded by Free Radicals. J.Polymer Sci. C 36, 53-71 (1971)

Aspinal G.O., E.L. Hirst, u. R.S. Mohamed : Hemicellulose A of Beechwood (Fagus sylvatica). Journal Chem. Soc. (London) 1734-1738 (1954)

Asunmaa S.K., u. P.W. Lange : The Distribution of "Cellulose" and "Hemicellulose" in the Cell Wall of Spruce, Birch and Cotton. Svensk Papperstidn. 57, 501-516 (1954)

Bagby M.O., R.L. Cunningham, u. R.L. Maloney : Ultraviolet-Spectral Determination of Lignin. Tappi, 56, 162-163 (1973)

Bamford K.F., u. W.G. Campbell : The Determination of Lignin in the Analysis of Woods. Biochem.J. 30, 419-428 (1936)

Barton J.S. : The Reaction Products of Lignin and Sodium Chlorite in Acid Solution. Tappi, 33, 496-503 (1950)

Becker E.S., W.E. Lucke, u. Hamilton J.K. : Cellulose Oligosaccharides as Model Compounds in Chlorine Dioxide Bleaching. Tappi, 48, 60-64 (1965)

Bentum A.L.K., W.A. Côté (Jr), A.C. Day, u. T.E. Timell : Distribution of Lignin in Normal and Tension-Wood. Wood Sci. Technol. 3, 218-231 (1969)

Berl E., G. Rueff, u. W. Wahlig : Quantitative Bestimmung der Essigsäure in Celluloseacetaten. Chemiker Ztg. 55, 861-862 (1931)

Bethge P.O. : Determination of Pentosans Part 8. Comparison of Distillation Procedures. Svensk Papperstidn. 67, 873-877 (1964)

Björkman A. : Studies on Finely Divided Wood. Part I. Extraction of Lignin with Neutral Solvents. Svensk Papperstidn. 59, 477-485 (1956)

---, u. B. Person : Studies on Finely Divided Wood. Part II. The Properties of Lignins Extracted with Neutral Solvents from Softwoods and Hardwoods. Svensk Papperstidn. 60, 158-169 (1957)

Bland D.E., u. Menshun M. : The Composition and Reactive Groups of the Lignin of Eucalyptus regnans. Appita, 23, 427-433 (1970)

Bland D.E., u. M. Menshun : Determination of Total Lignin and Polyphenol in Eucalyptus Wood. Appita, 25, 110-115 (1971)

---, J. Skicko, u. M. Menshun : The Relationship of Acid-Insoluble Lignin and Acid Soluble Lignin to the Lignins of the Middle Lamella and the Cell Wall in Eucalyptus regnas. Holzforschung 29, 144-147 (1975)

Bolker H.I., u. P.Y. Wang : Acid- and Alkali-Labile Bonds in Lignins-Carbohydrate Complexes. Tappi, 52, 920-923 (1969)

Bouveng H.O. : Phenylisocyanate Derivatives of Carbohydrates II. Location of the O-Acetyl Groups in Birch Xylan. Acta Chem Scan. 15, 96-100 (1961)

Bowering W.D.S., R.H. Marchessault, u. T.E. Timell : Preparation and Properties of a 4-O-Methylgluco-Xylan from the Wood of White Birch (Betula payrifera M.). Svensk Papperstidn. 64, 191-194 (1961)

Braddon S.A., u. C.W. Dence : Structure and Reactivity of Chlorlignin (I. Alkalische Hydrolyse von chlorsubstituierten Lignin-Modell-Verbindungen). Tappi, 51, 249-256 (1968)

Braun H.J. : Funktionelle Histologie der sekundären Sproßachse I. Das Holz. Berlin, Stuttgart, (1970)

Brauns F.E. : Native Lignin I. Its Isolation and Methylation. J.Am.Chem.Soc. 61, 2120-2127 (1939)

Brauns F.E. : The Chemistry of Lignin. In L.E. Wise, u. E.C. Jahn (1952)

Bray W. : Ztschr. anorgan. Chemie 48, 233 (1906) zitiert in Runkel (1948)

Browning B.L., u. L.O. Bublitz : The Isolation of Holocellulose from Wood. Tappi, 36, 452-458 (1953)

Browning B.L. : Methods of Wood Chemistry Vol.II. Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons, New York,London Sydney (1967)

Bublitz W.J. : An Investigation of the Carbohydrate Fraction of Spruce Chlorite Liquors. Tappi, 34, 427-432 (1951)

Campbell W.G., u. I.r.C. McDonald : The Chemistry of the Wood Cell Wall. P.I. The Delignification of Beech and Spruce Woods by Sodium Chlorite in Buffered Aqueous Solutions. J. Chem. Soc. (London), 2644-2650 (1952 a)

---, u. --- : Part II. The Isolation of Beech and Spruce Acid Soluble and Modified Lignins. J.Chem.Soc. (London) 3180-3183 (1952 b)

Chang M.M.Y. : Crystallite Structure of Cellulose. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 12, 1349-1374 (1974)

Corbett W.M., u. J.A.D. Ewart : Seperation of Xylan from Beech Holocellulose. Svensk Papperstidn. 62, 277-283 (1959)

Dadswell H.E., u. L.F. Hawley : Chemical Composition of Wood in Relation to the Physical Characteristics. Ind. Eng. Chem. 21, 973-975 (1929)

Davidson G.F. : The acidic Properties of Cotton Cellulose and Derived Oxycelluloses P.II. The Absorption of Methylene Blue. J. Text. Inst. 39, T.65 (1948)

Dence C.W., M.K. Gupta, u. K.V. Sarkanen : Studies on Oxidative Delignification Mechanism P.II. Reactions of Vanillyl Alkohol with Chlorine Dioxide and Sodium Chlorite. Tappi, 45, 29-38 (1962)

Dietrichs H.H., u. E. Schaich : Art, Anteil und Verteilung niedrig molekularer Kohlenhydrate in der Rotbuche (Fagus sylvatica). Forstw. Cbl. 83, 212-222 (1964)

---, u. K.I. Zschirnt : Untersuchungen über den enzymatischen Abbau von Holocellulosen in Vitro. Holz als Roh- und Werkstoff, 30, 66-74 (1972)

Dolmetsch H. : Anzeichen für eine Kettenfaltung des Cellulosemoleküls. Kolloid-Z. 185, 106-119 (1962)

Ebringerova A., A. Kramar, u. R. Domansky : Zur Struktur des 4-O-Methylglucuronoxylans aus dem Holz der Hagebuche (Carpinus betulus L.). Holzforschung 23, 89-92 (1969)

Enström B., u. J. Janson : Reduction of 4-O-Methyl-Glucuronoxylan. Svensk Papperstidn. 73, 371.376 (1970)

Erickson H.D. : Some Aspects of Method in Determining Cellulose in Wood. Tappi 45, 710-719 (1962)

Fengel D. : Elektronenmikroskopische Beiträge zum Feinbau des Buchenholzes I. Mitteilung: Untersuchung an Markstrahl-Parenchymzellen. Holz als Roh- u. Werkstoff, 23, 257-263 (1965)

--- : Elektronenmikroskopische Beiträge zum Feinbau des Buchenholzes (Fagus sylvatica L.). 2. Mitteilung: Weitere Beobachtungen an Markstrahlzellen der Buche. Holz, als Roh- und Werkstoff, 24, 177-185 (1966 a)

--- : Elektronenmikroskopische Beiträge zum Feinbau des Buchenholzes. 3. Mitteilung: Die Feinstruktur der Tüpfel im Buchenholz. Holz, als Roh- u. Werkstoff, 24, 245-253 (1966 b)

--- : Beiträge zum übermolekularen Bau von Cellulose und Polyosen. Das Papier, 21, 635-645 (1967 a)

--- : Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200°C. 4.Mitt. Das Verhalten der Cellulose im Fichtenholz bei thermischer Behandlung. Holz als Roh- und Werkstoff 25, 102-111 (1967 b)

--- : Die Wirkung von hohen Temperaturen bis 200°C auf Struktur und chemische Bestandteile von Nadelholz. Habilitationsschrift, Universität München (1968)

--- : Untersuchungen zur übermolekularen Struktur der Zellwandbestandteile. T.2. Veränderungen bei den alkalilöslichen Polysacchariden durch die thermische Behandlung des Holzes. Svensk Papperstidn. 72, 209-215 (1969)

--- : Molekularer und übermolekularer Aufbau von Holz. Umschau in Wissenschaft und Technik 14, 434-441 (1970 a)

Fengel D. u. M. Przyklenk : Über die Veränderungen des Holzes und seiner Komponenten im Temperaturbereich bis 200°C 5.Mitt. Einfluß einer Wärmebehandlung auf das Lignin im Fichtenholz Holz als Roh- u. Werkstoff 28, 254-263 (1970b)

--- : Ultrastructural Behavior of Cell Wall Polysaccharide. Tappi, 53, 497.503 (1970 c)

--- : Chemie und Morphologie des Holzes in ihrer Bedeutung für moderne Aufschlußverfahren. Wochenblatt für Papierfabrikation. 98, 905-914 (1970 d)

--- : Ideas on the Ultrastructural Organisation of the Cell Wall Components. J.Polymer Sci. Part C 36, 383-392 (1971)

--- : 10 Å-Fibrillen in Cellulose. Die Naturwissenschaften. 61, 31-32 (1974)

---, u. D. Grosser : Chemische Zusammensetzung von Nadel- und Laubhölzern. Eine Literaturübersicht. Holz als Roh- und Werkstoff, 33, 32-34 (1975)

---, M. Przyklenk u. G. Wegener : Hydrolyse von Polysacchariden mit Trifluoressigsäure. Papier 30, 240-243 (1976)

---, u. M. Przyklenk : Studies on the Alkali Extract from Beech Holocellulose. Wood Sci. and Techn. 10, 311-320 (1976)

Fergus B.J., u. D.A.I. Goring : The Distribution of Lignin in Birch Wood as Determined by Ultraviolet Microscopy. Post-Grad Res.Rep. No:13, Pulp and Paper Res. Inst.Can. (1968)

Fergus B.J., A.R. Procter, J.A.N. Scott, u. D.A.I. Goring : The Distribution of Lignin in Spruce Wood as Determined by Ultraviolet Microscopy. Wood Sci.Techn. 3, 117-138 (1969)

Fischer F.G., u. H. Dörfel : Die papierchromatographische Trennung und Bestimmung der Uronsäuren. Z. physiol.Chem. 301, 224-234 (1955)

Freudenberg K., u. T. Ploetz : Die quantitative Bestimmung des Lignins. Ber.Dt.Chem.Ges.73, 754-757 (1940)

--- , u. J.M. Harkin : Modelle für die Bindung des Lignins an die Kohlenhydrate. Chem.Ber. 93, 2814-2819 (1960)

---, u. S.S. Gurbachan : Zur Kenntnis des Lignins der Buche und der Fichte. Holzforschung 15, 33-39 (1961)

--- : Entwurf eines Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte. Holzforschung 18, 3-9 (1964)

---, u. J.M. Harkin : Ergänzung des Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte. Holzforschung 18, 166-168 (1964)

---, u. A.C. Neish : Constitution and Biosynthesis of Lignin. Springer, Berlin, Heidelberg, NewYork (1968)

Frey-Wyssling A. : Die pflanzliche Zellwand. Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1959)

---, u. K. Mühlethaler : Die Elementarfibrillen der Cellulose Makromol.Chem. 62, 25-30 (1963)

Frey-Wyssling A., K. Mühlethaler, u. R. Muggli : Elementarfibrillen als Grundbausteine der nativen Cellulose. Holz als Roh- und Werkstoff, 24, 443 (1966)

Gierer J., u. L. Sundholm : The Reactions of Lignin during Bleaching P.II. The Cleavage of Aryl Alkyl Ether Linkages and the Behaviour of Structural Elements of the ß-Aryl Ether- and Pinoresinol Types during Bleaching with Aqueous Solutions of Chlorine. Svensk Papperstidn. 74, 345-351 (1971)

Gillham J.K., A.S. Perlin, u. T.E. Timell : The Configuration of Glycosidic Linkages in Oligosaccharides VII. 4-O-ß-D-Galactopyranosyl-D-Galactose from White Birch Wood. Can.J.Chem. 36, 1741-1743 (1958)

Gillham J.K., u. T.E. Timell : The Hemicelluloses of White Elm (Ulmus americana) II. Constitution of Methyl-Glucurono-Xylan. Can. J. Chem. 36, 1467-1474 (1958)

Glaudemans C.P.J., u. T.E. Timell : The Polysaccharides of White Birch (Betula papyrifera) P.6. Molecular Properties of the Hemicellulose. Svensk Papperstidn. 61, 1-9 (1958)

Goring D.A.I., u. T.E. Timell : Molecular Weight of Native Cellulose. Tappi 45, 454-460 (1962)

Grosser D. : Die Hölzer Mitteleurapas. Ein mikrophotographischer Lehratlas. Berlin,Göttingen,Heidelberg,Springer Verlag (1977)

Gustafsson Ch., J. Sundman, S. Pettersson, u. T. Lindh : The Carbohydrates in Some Species of Wood. Paperi ja Puu, 35, 300-301 (1951)

Haas H. : Über die Zusammensetzung des Kohlenhydratenteils des Rotbuchenholzes. Journal f. prakt. Chem. 161, 113-116 (1942)

---, W. Scoch, u. U. Ströle : Herstellung von Skelettsubstanzen mit Peressigsäure. Das Papier, 9, 469-475 (1955)

Hamilton J.K., u. N.S. Thompson : A Comparison of the Carbohydrates of Hardwoods and Softwoods. Tappi, 42, 752-760 (1959)

Harada H. : Elektronenmikroskopische Untersuchungen mittels Ultradünnschnitten an Buchenholz (Fagus crenata Blume). J. Japan Wood Research Soc. 8, 252-258 (1963)

Heikkila H., u. E. Sjöström : Introduction of Aldonic Acid Endgroups into Cellulose by Various Oxidants. Cellulose Chem. Techn. 9, 3-11 (1975)

Hermans P.H., u. A. Weidinger : X Ray Studies on the Crystallinity of Cellulose. J. Poly. Sci. 4, 135-144 (1949)

Husemann E. : Über die Konstitution von Holzpolyosen. Journal f. prakt. Chemie 155, 13-64 (1940)

Ifju G. : Tensile Strength Behavior as a Function of Cellulose in Wood. Forest Product J. 14, 366-372 (1964)

Jayme G., u. S. Mo : Über die Herstellung eines gebleichten Sulfatzellstoffes höchster Festigkeit mittels Natriumchlorit. Pap. Fabr. 39, 193-199 (1941)

Jayme G. : Über die Herstellung von Holocellulosen und Zellstoffen mittels Natriumchlorit. Cellulosechem. 20, 43-49 (1942)

Jayme G., u. G. Hanke : Über die Natriumchlorit-Oxidationsprodukte und die Konstitution des nativen Fichtenholzlignins. Cellulosechemie, 21, 127-140 (1943)

---, u. K.H. Neuschaffer : Über die Bestimmung des Carboxylgruppengehaltes von Zellstoffen. Das Papier, 9, 143-152 (1955)

---, u. K.H. Rosenstock : Über den hydrotropen Aufschluß von Pflanzenstoffen. Wbl. f. Papierfabrikat. 86, 1009-1018 (1958)

---, u. E. Koburg : Über die elektronenmikroskopisch bestimmten Durchmesser der Mikrofibrillen von Laubholzzellelementen. Holzforschung 13, 37-43 (1959)

---, u. H. Knolle : Zur quantitativen Auswertung von Papierchromatogrammen durch Direktphotometrie im UV-Licht Bestimmung von Zuckern. Z. Analyt. Chem. 178, 84-100 (1960)

---, u. G. Hahn : Über den Polyuronid-Gehalt einiger deutscher Hölzer und daraus hergestellter Holo- und Hemi-Cellulosen. Holzforschung, 14, 52-56 (1960)

---, u. D. Fengel : Beitrag zur Kenntnis des Feinbaus der Fichtenholztracheiden II. Beobachtungen an Ultradünnschnitten von delignifizierten Holz und Ligningerüsten. Holzforschung 15, 97-102 (1961)

---, u. F.K. Azzola : Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen an ungemahlenen und gemahlenen Buchenhalb- und -vollzellstoffen. Das Papier 18, 549-563 (1964)

---, u. H. Büttel : Vergleich verschiedener Verfahren zur Pentosanbestimmung einschließlich einer neuen ISO-Methode. Das Papier 249-253 (1968)

Johnson D.B., W.E. Moore, u. L.C. Zank : The Spectrophotometric Determination of Lignin in Small Wood Samples. Tappi, 44, 793-798 (1961)

Jones D.W. : Crystalline Modifications of Cellulose P.III. The Derivation and Preliminary Study of Possible Crystal Structures. J. Polymer Sci. 32, 371-394 (1958)

Jovanovic S., A. Palma, u. G.V. Schulz : Untersuchungen zum oxidativen Abbau nativer Cellulose. 3. Polymerisationsgrad-Verteilungen im Verlaufe des Abbaus von Alkalicellulose durch Sauerstoff. Makromol.Chemie, 175, 3503-3522 (1974)

Kass A., F.F. Wangaard, u. H.A. Schroeder : Chemical Degradation of Wood : The Relationship between Strength Retention and Pentosan Content. Wood Fiber 2, 31-39 (1970)

Klason P. : Über den Ligningehalt des Fichtenholzes. Cellulosechemie, 4, 81-84 (1923)

Klauditz W. : Zur biologisch-mechanischen Wirkung der Cellulose und Hemicellulose im Festigungsgewebe der Laubhölzer. Holzforschung 11, 110-116 (1957)

Kleinert T.N. : Lichtabbau von Cellulose in Anwesenheit von Lignin, Das Papier 24, 207 (1970)

Kleinert T.N. : Beiträge zur Kenntnis der Ligninsubstanzen. Holzforschung, Holzverwertung, 25, 101-107

Koshima T., T.E. Timell, u. M. Zinbo : The Number-Avarage Molecular Weight of Native Hardwood Xylans. J. Polymer Sci. Part C, 11, 265-279 (1965)

Kosikova B., D. Joniak, u. J. Skamla : Lignin-Carbohydrate Bonds in Beech Wood. Cell.Chem.Technol. 6, 579-588 (1972)

---, J. Polcin, u. D. Joniak : NMR Studies on Lignin-Carbohydrate Complexes. Holzforschung 27, 59-64 (1973 a)

--- , ---, u. --- : Isolation and Properties of the Lignin-Saccharid-Complex in Acetylated Beech Wood. Cell. Chem. Techn. 7, 605-611 (1973 b)

Kuo C.M., u. T.E. Timell : Isolation and Characterization of a Galactan from Tension Wood of American Beech (Fagus grandifolia). Svensk Papperstidn. 72, 703-716 (1969)

Kürschner K., u. S. Karacsonyi : Zur Isolierung von Hemicellulosen aus Buchenholz (Fagus sylvatica) und aus Buchenholz-Holocellulose. Holzforschung, 15, 107-114 (1961)

Lange P.W. : The Distribution of Lignin in the Cell Wall of Normal and Reaction Wood from Spruce and a few. Hardwoods. Svensk Papperstidn. 57, 525-532 (1954)

Lebel R.G., u. D.A.I. Goring : Solutions Properties of Birch Xylan II. Fractionation and Configuration. Journal of Polymer Sci. P.C. 2, 29-48 (1963)

Lindberg B., K.G. Rosell, u. S. Swensson : Position of the O-Acetylgroups in Birch Xylan. Svensk Papperstidn. 76, 30-32 (1973)

--- , u. --- : Hydrolysis and Migration of O-Acetyl Groups during the Preparation of Chlorite Holocellulose. Svensk Papperstidning, 77, 286-287 (1974)

Lindgren B.O. u. B. Ericsson : Reaction of Chlorine Dioxide with Phenols: Formation of ß-Epoxy Ketones from Mesitol and 2,6-Xylenol. Acta Chem. Scand. 23, 3451-3460 (1969)

--- : Chlorine Dioxid and Chlorite Oxidations of Phenols Related to Lignin. Svensk Papperstidn. 74, 57-63 (1971)

---, u. T. Nilsson : Lignin Reactions during Chloring Dioxide Bleaching of Pulp : Oxidation by Chlorite. Svensk Papperstidn. 75, 161-168 (1972)

Marchessault R.H. : Texture and Morphology of Xylans. Actes Du Symp. Int. De Grenoble Juillet (1964)

---, u. W. Settineri u. W. Winter : Crystallization of Xylan in the Presence of Cellulose. Tappi, 50, 55-59 (1967)

Mark R.E. : Mechanical Behavior of Cellulose in Relation to Cell Wall Theories. J. Polymer Sci. P.C 36, 393-406 (1971)

Marx-Figini, u. G.V. Schulz : Zur Biosynthese der Cellulose. Naturwissenschaften, 53, 466-474 (1966)

McDonald I.R.C. : The Chemistry of the Wood Cell Wall. Part III. The Isolation of Beech Hemicellulose A. J.Chem.Soc.(London) 3183-3186 (1952)

McKee R.H. : US-Patent 2308564 (1943) zitiert in Jayme und Rosenstock (1958)

Mckenzie A.W., J.A. McPherson, u. C.M. Stewart : The Estimation of Acid-soluble Lignin : Holzforschung, 9, 109-112 (1955)

Meier H. : The Distribution of Polysaccharides in Wood Fibers. J.of Polymer Sci. 51, 11-18 (1961)

--- : Studies on a Galactan from Tension Wood of Beech (Fagus sylvatica). Acta Chem. Scand. 16, 2275-2283 (1962)

--- : Chemical and Morphological Aspects of the Fine Structure of Wood. Pure Appl. Chem. 5, 37-52 (1962 a)

---, u. K.C.B. Wilkie : The Distribution of Polysaccharides in the Cell-Wall of Tracheids of Pine (Pinus silvestris L.) Holzforschung 13, 177-182 (1959)

Merewether J.W.T. : A Lignin-Carbohydrate Complex in Wood A Review of the Literature. Holzforschung 11, 65-80 (1957)

---, u. L.A.M. Samsuzzaman : Studies of a Lignin-Carbohydrate-Complex Pt.I: The Isolation of a Water Soluble Lignin-Carbohydrate-Complex from Alkali Extraction of Eucalyptus obliqua. Holzforschung 26, 11-18 (1972)

--- , ---, u. I.C. Calder : Studies on a Lignin-Carbohydrate-Complex. Pt.II: Characterization of the Water-Soluble Lignin-Carbohydrate Complex. Holzforschung, 26, 180-185 (1972)

--- , ---, u. R.G. Cooke : Studies on a Lignin Carbohydrate Complex. Holzforschung 26, 193-197 (1972)

Meyer K.H. u. L. Misch : Position des atomes dans le nouveau modele spatial de la cellulose. Helv. Chim. Acta 20, 232-244 (1937)

Mian A.J., u. T.E. Timell : Isolation and Properties of a Glucomannan from the Wood of Red Maple (Acer rubrum). Can.J.Chem. 38, 1511-1517 (1960)

Miyazaki K., J.A. Smelstorius, B.J. Harwood, u. C.M. Stewart: The Formation of Uronic Acids During Holocellulose Preparation. Appita 24, 452-454 (1971)

Mühlethaler K. : Feinstruktur der Cellulosefaser. Das Papier 17, 546-550 (1963)

--- : The fine Structure of the Cellulose Mikrofibrill. In: Côté W.A. Cellular Ultrastructure of Woody Plants. Syracuse University Press, Syracuse N.Y. (1965)

Müller O. : Beiträge zur Chemie des Buchenholzes I,II,III. Mitteilungen. Annalen der Chemie 558, 81-91/157-163/164-171 (1946 a, b, c)

Neuberg C. : Hydrotropische Erscheinungen. Biochem. Z. 76, 107-176 (1916)

Nimz H. : Über die milde Hydrolyse des Buchenlignins I. Isolierung des Dimethyl-pyrogallylglycerins, II. Isolierung eines 1,2-Diaryl-propan-Derivates und seine Überführung in ein Hydroxystilben. Chem. Berichte 98, 3153-3160/3160-3164 (1965)

---, u. H. Gaber : Isolierung von DL-Syringaresinol aus Buchenholz. Chem. Berichte 98, 538-539 (1965)

--- : Der Abbau des Lignins durch schonende Hydrolyse. Holzforschung 20, 105-109 (1966)

---, K. Das, u. N. Minemura : Niedermolekulare Spaltprodukte des Lignins 1. Der Abbau des Buchenlignins mit Thioessigsäure. Chem. Berichte 104, 1871-1876 (1971)

---, u. --- : Niedermolekulare Spaltprodukte des Lignins 2. Durch Abbau mit Thioessigsäure erhaltene dimere Abbauphenole des Buchenlignins. Chemische Berichte 104, 2359-2380 (1971)

--- : Chemistry in Potential Chromatographic Groups in Beech Lignin. Tappi 56, 124-126 (1973)

--- : Beech Lignin, Proposal of a Constitutional Scheme. Angew. Chem. Intern Edit. 13, 313-321 (1974)

Nord F.F., u. W.J. Schubert : Enzymatic Studies on Cellulose, Lignin and the Mechanism of Lignification. Holzforschung 5, 1-9 (1951)

Norman A.G. : The Hemicelluloses III. Extraction and Preparation. Biochemie J. 31, 1579-1585 (1937)

Norris F.W., u. I.A. Preece : Studies on Hemicelluloses I. The Hemicelluloses of Wheat Bran. Biochem J. 24, 59-66 (1930)

Palma A., G.V. Schulz u. S. Jovanovic : Untersuchungen zum oxidativen Abbau nativer Cellulose I. Das Anfangsstadium des heterogenen Abbaus von Alkalicellulose aus Baumwolle und eine Beziehung zur Struktur der Elementarfibrillen. Makromol.Chem. 169, 219-233 (1973)

---, u. --- : Untersuchungen zum oxidativen Abbau nativer Cellulose II. Einfluß der Alkalibehandlung auf die Viskositäts-Molekulargewichts-Beziehungen. Makromol.Chemie 175, 2895-2902 (1974)

Pettersson S., u. O. Samuelson : Carboxyl Groups in Chlorite Oxidized Cellulose before and after Alkali Treatment. Svensk Papperstidning 71, 429-431 (1968)

Philipp B., u. K.J. Linow : Über eine Routinemethode zur Kettenfraktionierung von Zellulosenitraten aus Holzzellstoffen, Alkalizellulosen und Regeneratfasern. Zellstoff und Papier 11, 321-326 (1965)

Poljak A. : Holzaufschluß mit Peressigsäure. Angew.Chem.A 60, 45-46 (1948)

Prey V., E. Waldmann, u. F. Stiglbrunner : Zur Kenntnis des Alkalilignins II. Mitt. Holzforschung 9, 76,80 (1955)

Procter A.R. : A Review of Hydrotropic Pulping. Pulp Paper Mag. Can. 72, 67-74 (1971)

Przyklenk M. u. D. Fengel : Zucker aus Papierfiltern. Die Naturwissenschaften 62, 575 (1975)

Runkel R.O.H. : Über die Herstellung von Holzzellstoff unter Verwendung von Natriumchlorit. Holzforschung 2, 1-12 (1948)

---, u. K.D. Wilke : Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. II. Mitt. Holz als Roh- und Werkstoff 9, 260-270 (1951)

Sachs I.B., I.T. Clark, u. J.C. Pew : Investigation of Lignin Distribution in the Cell Wall of Certain Woods. J.Polymer Sci. P.C 2, 203-212 (1963)

--- : Evidence of Lignin in the Tertiary Wall of Certain Woods. in W.A. Côté (Jr) Ed.: Cellular Ultrastructure of Woody Plants. Syracuse Univ. Press 335-339 (1965)

Sarkanen K.V., u. Ch.H. Ludwig: Lignins, Occurance, Formation, Structure and Reactions. John Wiley & Sons, Inc. New York, London, Sydney, Toronto (1971)

Sarkanen K.V., H.M. Chang, u. G.G. Allan : Species Variation in Lignins III. Hardwood Lignins. Tappi 50, 587-590 (1967)

Schulz G.V. u. F. Blaschke : Eine Gleichung zur Berechnung der Viskositätszahl für sehr kleine Konzentrationen (Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen IX-X). J. prakt. Chem. 158, 130-135-136 (1941)

Schweers W.: Aufgaben holzchemischer Forschung im Zusammenhang mit Rohstoff- und Energieproblemen. Papier, 29, 1-8 (1975)

Schwenzon K. : Der hydrotrope Aufschluß von einigen Pflanzenstoffen. Zellstoff und Papier 12, 290-296 (1963)

Schwenzon K. : Hydrotroper Aufschluß von Pflanzen. Zellstoff u. Papier (1964) 71-73 / 199-204 (1965) / 202-204 (1966)

Scott J.A.N., A.R. Procter, B.J. Fergus, u. D.A.I. Goring : The Application of Ultraviolet Microscopy to the Distribution of Lignin in Wood : Description and Validity of the Technique Wood Sci. Technol. 3, 73-92 (1969)

Simatupang M.H., M. Sinner, u. H.H. Dietrichs : Ionenaustauschchromatographische Trennung neutraler und saurer Kohlenhydrate in der Holzchemie. Technicon Symposium (1974) Nr. 1802

---, u. P. Hoffmann, u. H. Augustin : Einfluß der Versuchsbedingungen bei der ionenaustauschchromatographischen Bestimmung neutraler Zucker in Holz und Zellstoffhydrolysaten. Holz als Roh- und Werkstoff 34, 289-293 (1976)

Sinner M., M.H. Simatupang, u. H.H. Dietrichs : Autometed Quantitative Analysis of Wood Carbohydrates by Borate Complex Ion Exchange Chromatography, Wood Sci. Technol. 9, 307-322 (1975)

Smelstorius J.A. : Oxidation of the Primary Hydoxyl Group in Purified Cotton Cellulose with Acidified Solution of Sodium Chlorite. Holzforschung 26, 92-96 (1972)

Snyder J.L., u. T.E. Timell : Molecular Properties of Native Balsam Fir Cellulose. Svensk Papperstidn. 58, 851-859 (1955)

Springer E.L., u. L.L. Zoch : (Delignifizierung von Pappelholz mit angesäuerter wäßriger Lösung von Sulfolan) Svensk Papperstidn. 69, (engl), 513-516 (1966)

---, u. --- : Delignifying of Aspen Wood with Aqueous Xylenesulfonic Acid at 100°C. Tappi 54, 2059-2060 (1971)

Stewart, C.M., u. J.A. Smelstorius : Oxidation of 1-4-Glucans with Acidified Solutions of Sodiumchlorite. Chemistry and Ind. 618-619 (1968)

--- : The Formation and Chemical Composition of Hardwoods. Appita 22, (1969)

--- : Complexes of Glucuronoxylan, Uronic Acid and Lignin in Eucalyptus Woods. Cell. Chem. Technol. 7, 691-701 (1973)

Stöckmann V.E. : Developing a Hypothesis: Native Cellulose Elementary Fibrills are Formed with Metastable Structure. Biopolymers 11, 251-270 (1972)

Stumpf W., u. K. Freudenberg : Lösliches Lignin aus Fichten- und Buchenholz. Z.Angew.Chem. 62, 537 (1950)

Sultze R.F. : A Study of Developing Tissues of Aspenwood. Tappi 40, 985-994 (1957)

Thompson N.S., u. O.A. Kaustinen : Some Chemical and Physical Properties of Pulps Prepared by Mild Oxidative Action. Tappi 47, 157-162 (1964)

Timell T.E., u. E.C. Jahn : A Study of the Isolation and Polymolecularity of Paper Birch Holocellulose. Svensk Papperstidning, 54, 831-846 (1951)

--- : Molecular Weight of Native Celluloses. Svensk Papperstidning, 60, 836-842 (1957)

--- : Isolation of a Glucomannan from the Wood of White Birch (Betula papyrifera). Chem. Jud. 905-906 (1959)

--- : Isolation and Properties of a Glucomannan from the Wood of White Birch (Betula papyrifera). Tappi 43, 844-848 (1960a)

--- : Isolation of Hardwood Glucomannans. Svensk Papperstidn. 63, 472-476 (1960)

--- : Wood Hemicelluloses : Part I. Advences in Carbohydrate Chem. 19, 247-302 (1964)

--- : Wood Hemicelluloses : Part II. Advences in Carbohydrate Chem. 20, 409-483 (1965)

--- : Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicelluloses. Wood Sci. Technol. 1, 45-70 (1967)

--- : The Chemical Composition of Tension Wood. Svensk Papperstidn. 72, 173-181 (1969)

Traynard Ph., u. A. Eymery : Délignification par les solutions hydrotropiques III. Lignines hydrotropiques et taxonomie des végétaux dont elles ont été extraites. Holzfor. 10, 43-45 (1956)

Treiber E., H. Toplak, M. u. H. Ruck : Physikalisch-chemische Untersuchungen an einigen Hemicellulosen. Holzforschung 9, 49-59 (1955)

Vinokurov D.M., u. N.I. Homenko : (Chemical Composition ofFagus sylvatica Wood). Lesn. Z.,Arhangels, 3, 155-159 (1960) (russ)

Virkola N.E. : On the Nitrates of Dicarboxyl Cellulose, Preliminery Report. Paperi ja Puu 40, 639-640 (1958)

Voelter W., H. Bauer, u. W.U. Hofman : Hydrolyse- und Trennmethoden von Kohlenhydraten. G.I.T. Fachzeitschrift f. d. Lab. 18, 331-334 (1974)

Wacek A., u. C. Aas : Über den Methoxyl- und Methylglucuronsäuregehalt des Buchenholzes. Mh.Chemie 87, 662-668 (1956)

Waldmann E., V. Prey, u. W. Krzandalsky : Probleme der Hemicellulosen-Forschung. Das Papier 84-89 (1954)

Wangaard F.F. : Resistance of Wood to Chemical Degradation. Forest Prod. J. 16, 53-64 (1966)

Wegener G., u. D. Fengel : Aspekte zur Delignifizierung von Fichtenholz mit Natriumchlorit. Papier 27, 633-636 (1973)

--- : Beitrag zur Charakterisierung der Natriumchlorit-Delignifizierung von Fichtenholz. Dissertation, München,(1975)

Wenzl H. : Über die Verwendung von Natriumchlorit bei der Zellstoffbleiche. Pap.Fabrik. 39, 177-182 (1941)

Wethern J.D. : Some Molecular Properties of the Hemicelluloses of Black Spruce. Tappi 35, 267-271 (1952)

Whistler R.L., T.W. Mittag, T.R. Ingle, u. G. Rutfini : Action of Chlorine on Cellulose. Tappi 49, 310-315 (1966)

Wilson W.K., u. J. Mandel : Determination of Carboxyl in Cellulose. Comparison of Various Methods, Tappi-Acs-Astm-ICCA Subcommittee on Determination of Carboxyl. Tappi 44, 131 (1961)

--- : Determination of Carboxyl Groups in Cellulose. Svensk Papperstidn. 69, 386-390 (1966)

Wise L.E., M. Murphy, u. A.A. D'Addieco : Chlorite Holocellulose, Its Fractionation and Bearing on Summative Wood Analysis and on Studies on the Hemicelluloses. Paper Trade J. 122, 35-43 (1946)

---, u. E.C. Jahn : Wood Chemistry. 2. Auflage Reinhold Publ. Corp. New York, (1952)

Yundt A.P. : Crystalline Hemicelluloses II. Crystalline Xylan from Paper Birch. Tappi 34, 91-92 (1951)

Zinbo M., u. T.E. Timell : The Degree of Branching of Hardwood Xylans. Svensk Papperstidn. 68, 647-662 (1965)

L E B E N S L A U F

Hurşit Uçar	:	geboren am 4.1.1947 in Isparta/Türkei
Vater	:	Tevfik Uçar
Mutter	:	Faden Uçar
1953-1958	:	Volksschule in Dere Mah./ Isparta
1958-1961	:	Mittelschule / Isparta
1961-1964	:	Gymnasium / Isparta
Juni 1964	:	Abitur
1964-1968	:	Studium an der Forstfakultät der Universität Istanbul
Oktober 1968- Oktober 1970	:	Militärdienst
Oktober 1970- Dezember 1971	:	Tätig als Diplomforstingenieur bei der Forschungsanstalt für Forstwesen in Ankara
1972-1973	:	Studium der Fremdsprache in Deutschland
1973-1977	:	Doktorand am Institut für Holzforschung der Universität München